E1446

revista de chimie

- chimie
- inginerie chimică
- utilaj chimic

ianuarie 1977
1
vol. 28 • pag. 1–104

RCBUAU 28 (1) 1–104 (1977)

• INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE • BUCURESTI-ROMANIA •

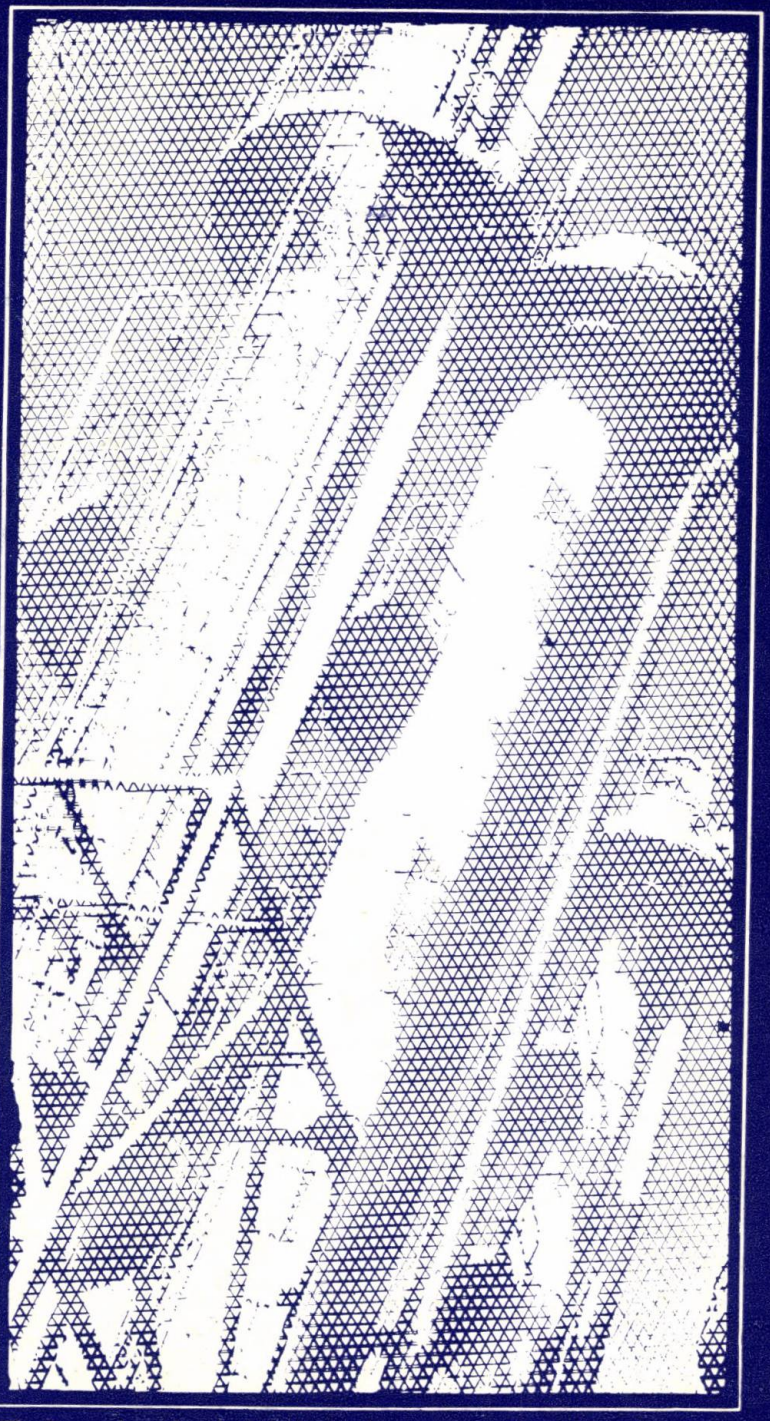
THE ROMANIAN CHEMICAL INDUSTRY

Ranks tenth in the world in the output of chemicals

Has the highest industrial development rate (17 %)

Exports chemicals to over 100 countries

Manufactures some 6,000 products



The Romanian chemical industry is appreciated world wide. Its foreign trade companies are:

CHIMIMPORTEXPORT PETROLEXPORT DANUBIANA

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

- chimie
- inginerie chimică
- utilaj chimic

ianuarie 1977
1
vol. 28 • pag. 1–104

* * *
Vizita de lucru a tovarășului Nicolae Ceaușescu la Combinatul de îngrășăminte chimice — Arad 4

* * *
Mesajul adresat de tovarășul Nicolae Ceaușescu inginerilor, arhitecților și tehnicienilor, cu prilejul împlinirii a 100 de ani de la constituirea primei societăți a inginerilor și arhitecților din România 6

M. FLORESCU
Mari perspective pentru dezvoltarea chimiei în țara noastră 7

I. COJOCARIU, Z. COJOCARU și C. NISTOR
Cercetări în seria unor heterocicli pentagonali cu azot. Obținerea unor acizi 2-R-1,3,4-oxadiazol-5-metilmercaptoacetici 15

A. VELNICERIU și GH. DINU
Capacitatea de sorbție a ingredienților pentru formularea uscată a pesticidelor 19

FL. OPREA, I. NAGY, NAYAR DHANANJAYAN și L. TALOI
Cercetări experimentale privind recuperarea cuprului prin metoda de extracție lichid-lichid 23

E. ȘANDRU și F. CHIRIAC
Transferul de căldură la vaporizarea amoniacului în curgere prin conducte orizontale în condițiile unor titluri mici ale vaporilor 26

V. MARCU și E. SEGAL
Programe Fortran pentru calculul parametrilor cinetici din date termogravimetrice 33

C. STRĂTULĂ
Studiul experimental al fluidizării inelelor din material plastic 37

S. ILIE, R. ANDONE și M. CRĂCIUN
Studiu comparativ al agresivităților climatelor naturale 44

S. STERNBERG și E. TĂTAR-MOISESCU
Coroziunea în prezența depunerilor de sulfați topiți 48

S. APOSTOLACHE
Inhibiția coroziunii oțelului inoxidabil în acid fosforic 53

M. MUNTEANU
Dinamica sitelor pendulare. III. Generator cu doi volanți cu mase neechilibrate care se rotesc în sensuri contrare 56

C. LITEANU și I. I. PANOVICI
Despre coborîrea limitei de detecție a acetonitrilului în soluții apoase prin spectrometrie în IR 62

GR. POPA, C. PĂTROESCU și C. PETICARU-VÎRGOLICI
Determinarea spectrofotometrică a Au(III) cu reactivi organici. Reacția dintre Au(III) și doi coloranți bazici 64

V. V. COȘOFREȚ, M. BLASNIC și T. PANAITESCU
Determinarea potențiometrică a benzilditiocarbamatului de sodiu și de benzilamoniu utilizînd electrozi-membrană ion-selectivi 68

D. MUNTEANU, S. TURCU și M. MARINESCU
Metodă termogravimetrică pentru determinarea compoziției copolimerilor grefați ai polietilenei cu acetat de vinil 71

SCURTE COMUNICĂRI

L. B. RADULY
O formulă simplă pentru calcularea căldurii latente de evaporare 75

T. SIMONESCU și V. RUSU
Noi aplicații analitice ale unor compuși sulfonamidici. VIII. O nouă metodă fotometrică de determinare a hidrazinei 76

L. NEAMȚU, R. CRĂCIUNEANU și L. CHIOREAN
Contribuții la dozarea în mediu neapos a etionamidei 77

• **Perfecționare profesională: Modelarea reactoarelor solid-gaz în strat fluidizat** 79 • **William N. Lipscomb — premiul Nobel pentru chimie 1976** 14 • **Recenzii** 22, 36, 52, 67 • **Cronică** 86 • **Noutăți pe meridiane** 88 • **Din țările socialiste** 93 • **Documentare** 95

COPERTA: Combinatul petrochimic — Borzești — Uzina de cauciuc sintetic

CONTENTS

* * *

The Working Visit of Comrade Nicolae Ceauşescu to the Chemical Fertilizer Works Combine in Arad 4

M. FLORESCU

Wide Prospects for Chemistry Development in Our Country 7

I. COJOCARIU, Z. COJOCARU, C. NISTOR

Researches in the Series of Some Pentagonal Heterocycles with Nitrogen. Obtention of Some 2-R-1, 3,4-Oxadiazole-5 Methylmercaptoacetic Acids 15

A. VELNICERIU, GH. DINU

The Sorption Capacity of the Ingredients for Dry Formulation of Pesticides 19

FL. OPREA, I. NAGY, NAYAR DHANANJAYAN, L. TALOI

Experimental Researches Concerning Copper Recovery through the Liquid-Liquid Extraction Method 23

E. ŞANDRU, F. CIRIAC

Ammonia Boiling Heat Transfer Flowing through Horizontal Ducts at Low Qualities 26

V. MARCU, E. SEGAL

Fortran Programmes for Calculus of Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data 33

C. STRĂTULĂ

The Experimental Study of Plastic Rings Fluidization 37

S. ILIE, R. ANDONE, M. CRĂCIUN

The Comparative Study of the Aggressiveness of Natural Climates 44

S. STERNBERG, E. TĂTAR-MOISESCU

Corrosion in the Presence of Melted Sulphate Deposits 48

S. APOSTOLACHE

The Inhibition of Stainless Steel Corrosion in Phosphoric Acid 53

M. MUNTEANU

Dynamics of Pendulous Sieves. III. Two Wheel Generator with Unbalanced Masses Revolving in Opposite Directions 56

C. LITEANU, I. I. PANOVICI

On the Descent of the Detection Limit of Acetonitrile in Aqueous Solutions by Means of I.R. Spectrophotometry 62

GR. POPA, C. PĂTROESCU, C. PETICARU-VÎRGOLICI

Spectrophotometric Determination of Au(III) with Organic Reagents. The Reaction between Au(III) and Two Basic Dyes 64

V. V. COŞOFREŢ, M. BLASNIC, T. PANAITESCU

Potentiometric Determination of Benzyldithiosodiumcarbamate and Benzylammonium Using Ion-Selective Membrane Electrodes 68

D. MUNTEANU, S. TURCU, M. MARINESCU

Thermogravimetric Method for Determination of Polyethylenevinylacetate Graft Copolymers Composition 71

BRIEF REPORTS

L. B. RADULY

Simple Formula for the Calculation of Slow Heat Evaporation 75

T. SIMIONESCU, V. RUSU

New Analytic Application of Some Sulphoamidic Compounds. VIII. A New Photometric Method for Hidrazine Determination 76

L. NEAMŢU, R. CRĂCIUNEANU, L. CHIOREAN

Contribution to the Ethionamide Determination in Non-Aqueous Medium 77

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti C.P. 2010 ROMÂNIA

COVER: The Borzeşti Petrochemical Combine—The Synthetic Rubber Works

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Рабогнй визит товарища Николае Чаущеску на Комбинат химигеских удобрении в Араде 4

М. ФЛОРЕСКУ

Крупные перспективы развития химии в нашей стране 7

И. КОЖОКАРИУ, З. КОЖОКАРУ, К. НИСТОР

Исследования в серии некоторых пентагональных гетероциклов с азотом. Получение 2-R-1, 3, 4-оксадиазол-5-метилмеркаптоуксусных кислот. 15

А. ВЕЛНИЧЁРИУ, Г. ДИНУ

Сорбционная способность ингредиентов, используемых для получения сухих пестицидов. 19

Фл. ОПРЯ, И. НАГИ, Н. ДАНАНЖАЯН, Л. ТАЛОЙ

Экспериментальное исследование в области рекуперации меди методом экстракции жидкости жидкостью. 23

Е. ШАНДРУ, Ф. КИРИАК

Теплопередача при испарении аммиака во время течения через горизонтальные провода в условиях малого испарения. 26

В. МАРКУ, Е. СЕГАЛ

Программы Фортран при расчете кинетических параметров из термогравиметрических данных. 33

К. СТРЭТУЛЭ

Экспериментальное изучение текучести пластмассовых колец. 37

С. ИЛИЕ, Р. АНДОНЕ, М. КРЭЧУН

Сравнительное изучение агрессивности натуральных условий (погоды). 44

С. ШТЕРНБЕРГ, Е. ТЭТАР-МОИСЕСКУ

Коррозия в присутствии осадков расплавленных сульфатов. 48

С. АПОСТОЛАКЕ

Ингибиция коррозии нержавеющей стали в фосфорной кислоте. 53

М. МУНТЯНУ

Динамика колеблющихся сит. III. Генератор с двумя разными по массе маховиками, вращающимися в противоположных направлениях. 56

К. ЛИТЯНУ, И. И. ПАНОВИЧ

О снижении пределов детекции ацетонитрила в водных растворах через спектрофотометрию с инфракрасными лучами. 62

Гр. ПОПА, К. ПЭТРОЕСКУ, К. ПЕТИКАРУ-ВЫРГОЛИЧ

Спектрофотометрическое определение Au (III) органическими реактивами. Реакция Au (III) и двумя основными красителями. 64

В. В. КОШОФРЕЦ, М. БЛАСНИК, Т. ПАНАИТЕСКУ

Потенциометрическое определение бензилдитиокарбамата натрия и бензиламмония, используя ионоселективные мембранные электроды. 68

Д. МУНТЯНУ, С. ТУРКУ, М. МАРИНЕСКУ

Термогравиметрический метод определения состава сополимеров полиэтилена, грефированных с винилацетатом. 71

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Л. Б. РАДУЛИ

Простая формула для расчета теплоты испарения. 75

Т. СИМИОНЕСКУ, В. РУСУ

Новое аналитическое применение некоторых сульфонамидных соединений. VIII. Новый фотометрический метод определения гидразина. 76

Л. НЯМЦУ, Р. КРЭЧУНЕСКУ, Л. КЬОРЯН

К вопросу о дозировке этионамида в неводной среде. 77

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, ROMÂNIA Bucureşti, C.P. 2010

ОБЛОЖКА — Нефтехимический комбинат Борзешть-завод синтетического каучука.

INHALT

* * *

Arbeitsbesuch des Genossen Nicolae Ceauşescu beim Kombinat für Chemische Düngemittel — Arad 4

M. FLORESCU

Grosse Entwicklungsperspektiven der Chemie in unserem Land 7

I. COJOCARIU, Z. COJOCARU, C. NISTOR

Forschungen in der Reihe einiger heterozykylischen pentagonalen Stickstoffverbindungen. Gewinnung einiger 2-R-1,3,4-Oxadiazol-5-Methylmerkaptanacetinsäuren 15

A. VELNICERIU, GH. DINU

Sorbtionskapazität der Mischungsbestandteile für die trockene Bereitung der Pestizide 19

FL. OPREA, I. NAGY, NAYAR DHANANJAYAN, L. TALOI

Experimentalforschungen hinsichtlich der Rückgewinnung des Kupfers durch Flüssig-Flüssig Extraktion 23

E. ŞANDRU, F. CHIRIAC

Wärmeübertragung bei der Ammoniakverdampfung im Fluss durch waagerechte Leitungen unter den Bedingungen kleiner Dampfwerte 26

V. MARCU, E. SEGAL

Fortran-Programm für die Berechnung der kinetischen Daten aus thermogravimetrischen Daten 33

C. STRĂTULĂ

Experimentaluntersuchung der Verflüssigung von Kunststoffringen 37

S. ILIE, R. ANDONE, M. CRĂCIUN

Vergleichsuntersuchung der Aggressivität natürlicher klimaterischer Verhältnisse 44

S. STERNBERG, E. TĂTAR-MOISESCU

Korrosion in Anwesenheit geschmolzener Sulphatabsetzungen 48

S. APOSTOLACHE

Korrosionshemmung des rostfreien Stahls in Phosphorsäure 53

M. MUNTEANU

Dynamik der Pendelsiebe .III. Schwingungsgeber mit zwei Schwungrädern mit nichtausgewuchteter Masse, die in Gegenrichtung rotieren 56

C. LITEANU, I. I. PANOVICI

Über die Senkung der Detektionsbegrenzung des Azetonitrils in wässrigen Lösungen durch IR-Spektrometrie 62

GR. POPA, C. PĂTROESCU, C. PETICARU-VÎRGOLICI

Spektrophotometrischer Nachweis des Au (III) mit organischen Reagentien 64

V. V. COŞOFREŢ, M. BLASNIC, T. PANAITESCU

Potentiometrische Bestimmung des Natriumbenzildithiokarbamats und Benzilammoniums durch Verwendung ionselektiver Membranelektroden 68

D. MUNTEANU, S. TURCU, M. MARINESCU

Thermogravimetrische Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung der gepfropften Mischpolymere des Polyätylens mit Vinylacetat 71

KURZREFERATE

L. B. RADULY

Einfache Formel zur Berechnung der trägen Verdampfungswärme 75

T. SIMIONESCU, V. RUSU

Neue analytische Anwendungen einiger Sulphonamidverbindungen VIII. 76

L. NEAMŢU, R. CRĂCIUNESCU, L. CHIOREAN

Beiträge zur Bestimmung des Äthionamids in nichtwässrigem Medium 77

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, C.P. 2010 Bucureşti, România.

TITELSEITE: Petrochemisches Kombinat Borzeşti – Werk für Synthese-kantschuk

SOMMAIRE

* * *

La visite de travail du Camarade Nicolae Ceauşescu au Combinat d'engrais chimiques d'Arad 4

M. FLORESCU

Larges perspectives pour le développement de la chimie dans notre pays 7

I. COJOCARIU, Z. COJOCARU, C. NISTOR

Recherches dans la série de quelques hétérocycles pentagonales avec azote. Obtention de quelques acides 2-R-1,3,4-oxadiazol-5-métylmercaptoacétiques. 15

A. VELNICERIU, GH. DINU

Capacité de sorption des ingrédients pour la formulation à sec des pesticides 19

FL. OPREA, I. NAGY, NAYAR DHANANJAYAN, L. TALOI

Recherches expérimentales concernant la récupération du cuivre par la méthode d'extraction liquide-liquide 23

E. ŞANDRU, F. CHIRIAC

Transfert de chaleur lors de la vaporisation de l'ammoniac dans l'écoulement dans des conduites horizontales en conditions de petits titres des vapeurs. 26

V. MARCU, E. SEGAL

Progammes Fortran pour le calcul des paramètres cinétiques des données thermogravimetriques 33

C. STRĂTULĂ

Etude expérimentale de la fluidisation des anneaux en matière plastique 37

S. ILIE, R. ANDONE, M. CRĂCIUN

Etude comparative des agressivités des climats naturels. 44

S. STERNBERG, E. TĂTAR-MOISESCU

Corrosion en présence des dépôts de sulfates fondus 48

S. APOSTOLACHE

Inhibition de la corrosion de l'acier inoxydable en acide phosphorique 53

M. MUNTEANU

Dynamique des tamis pendulaires. III. Générateur à deux volants à masses non équilibrées qui tournent en directions opposées 56

C. LITEANU, I.I. PANOVICI

Sur la descente de la limite de détection de l'acétonitrile en solutions aqueuses par spectrométrie en IR 62

GR. POPA, C. PĂTROESCU, C. PETICARU-VÎRGOLICI

Détermination spectrophotométrique de l'Au (III) avec des réactifs organiques. La réaction entre l'Au (III) et deux colorants basiques 64

V. V. COŞOFREŢ, M. BLASNIC, T. PANAITESCU

Detérmination potentiométrique du benzyledithiocarbamate de sodium et de benzylammonium en utilisant des électrodes-membrane ion-sélectifs 68

D. MUNTEANU, S. TURCU, M. MARINESCU

Méthode thermogravimétrique pour la détermination de la composition des copolymères greffés du polyéthylène avec acétate de vinyle. 71

BRÈVES COMMUNICATIONS

L. B. RADULY

Formule simple pour le calcul de la chaleur lente d'évaporation 75

T. SIMIONESCU, V. RUSU

Nouvelles applications analytiques de quelques composés sulfoamidiques. VIII. Une nouvelle méthode photométrique pour la determination de l'hydrazine 76

L. NEAMŢU, R. CRĂCIUNEANU, L. CHIOREAN

Contributions au dosage en millieu non-aqueux de l'éthionamide 77

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:

Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, C.P. 2010 Bucureşti, România

LA COUVERTURE: Le Combinat Pètrochimique de Borzeşti – L'Usine de Caoutchouc Synthétique.

Pe platforma noului Combinat de îngrășăminte chimice.

Vizita de lucru a tovarășului Nicolae Ceaușescu la Combinatul de îngrășăminte chimice-Arad

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, a făcut, la 11 ianuarie 1977, o vizită de lucru în municipiul Arad.

Secretarul general al partidului a fost însoțit de tovarășa Elena Ceaușescu, de tovarășii Emil Bobu, Gheorghe Oprea, Iosif Banc și Ion Ursu.

După vizitarea Întreprinderii de vagoane, a Întreprinderii de strunguri și a Fabricii de ceasuri-Victoria, coloana de mașini s-a îndreptat spre Combinatul de îngrășăminte, situat în partea de răsărit a municipiului Arad. De-a lungul întregului traseu, pe principalele artere ale orașului, zeci de mii de cetățeni — români, maghiari, germani — au făcut o caldă manifestație de dragoste și stimă secretarului general al partidului.

Pe platforma combinatului chimic, tovarășul Nicolae Ceaușescu a purtat un dialog cu ministrul industriei chimice Mihail Florescu, cu Ion Tudose, prim-adjunct al ministrului construcțiilor industriale, cu ceilalți factori de răspundere din conducerea unor ministere, a centralei de resort, fiind informat asupra amplasării în teren a obiectivelor industriale, asupra stadiului actual al lucrărilor. În fața machetei combinatului, a planșelor s-a relevat că, în prezent, instalațiile de amoniac și acid azotic se află în probe avansate de funcționare, urmînd ca în cursul lunii februarie să se obțină cele dintîi cantități de produse, iar fabrica de îngrășăminte complexe și cea de micro-calcar se vor înscrie în circuitul productiv, cu primele șarje, în luna martie a acestui an.

Noul combinat de îngrășăminte chimice, al zecelea edificat în anii socialismului, constituie materializarea experienței dobîndite de cercetători, proiectanți, tehnologi și constructori pe șantierele marilor platforme chimice ale țării. Proiectele și instalațiile combinatului poartă marca gîndirii tehnice românești și au fost concepute în totalitate în unitățile Institutului central de cercetări chimice. În acest context s-a subliniat că fabrica de amoniac este primul obiectiv de acest fel executat în întregime în țară.

În cursul vizitării acestei fabrici a fost pus în funcțiune, în prezența tovarășului Nicolae Ceaușescu, unul din marile turbocompresoare ale instalației.

Pornind de la indicațiile și recomandările programatice ale secretarului general al partidului, proiectanții și constructorii au colaborat de-a lungul întregii etape de concepție și înfăptuire a acestui obiectiv, astfel încît, în final, s-a putut realiza o unitate cu parametri superiori de funcționare, cu o deosebită eficiență economică.

Pe parcursul vizitării sălii de comandă și a instalațiilor fabricii de amoniac, tovarășul Nicolae Ceaușescu a fost informat că procesul de fabricație este în întregime automatizat și mecanizat, necesitînd consumuri energetice mult reduse. Au fost realizate, de asemenea, instalații complexe de tratare și recuperare a apelor industriale. Preocupîndu-se de valorificarea superioară a tuturor materiilor prime și secundare — altă sarcină permanentă pusă de secretarul general al partidului în fața tuturor proiectanților și specialiștilor din industrie — cercetătorii în domeniul tehnologiilor și instalațiilor chimice au conceput și realizat un combinat în care toate produsele auxiliare, materiile prime secundare rezultate din procesul de fabricație își

În fața machetei platformei Combinatului de îngrășăminte chimice.

găsesc o utilizare practică în chimie sau agricultură. În acest fel, platforma chimică arădeană, de unde zilnic vor pleca în prima etapă 600 de vagoane de îngrășăminte chimice și amendamente chimice, va asigura protecția mediului înconjurător.

Tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, directorul general al Institutului central de cercetări chimice, abordînd unele probleme de specialitate, s-a interesat de stadiul de asimilare a unor catalizatori specifici, de modul de analiză și asigurare a purității gazelor de sinteză. În acest context, s-a subliniat că, în prezent, cu excepția unuia singur, care se află în stadiu avansat de cercetare, toți catalizatorii necesari se produc în țară. S-a reliefat, totodată, că preocuparea pentru asimilarea unor piese de schimb, aparate de măsură și altele a început aproape concomitent cu lucrările de construcție a combinatului. În acest moment, în care primele instalații sînt în faza debutului lor industrial, circa 60 de repere ce se procurau din import se realizează în atelierele proprii.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a analizat îndeaproape programul de punere în funcțiune a tuturor obiectivelor de pe platformă. Factorii de răspundere au informat că lucrările pentru cea de-a doua etapă de dezvoltare a combinatului, care va cuprinde o fabrică de amoniac și una de uree, au și început. S-a arătat că, pe linia îndeplinirii sarcinilor trasate de secretarul general al partidului în vederea folosirii cu spirit gospodăresc a tuturor resurselor materiale, proiectanții și constructorii au reanalizat documentațiile inițiale și au găsit soluții eficiente, care să ducă la reducerea cu peste 30 la sută a cheltuielilor de construcții și instalații, ceea ce, printre altele, se materializează într-o economie de peste 7 000 tone ciment și 2 000 tone oțel-beton, profile metalice și tablă.

Examinînd eșalonarea racordării obiectivelor platformei chimice la circuitul economic național, tovarășul Nicolae Ceaușescu a arătat că acestea pot fi puse în funcțiune mai devreme și a cerut o mai bună coordonare a eforturilor din cadrul ministerelor ce cooperează la realizarea lor.

La încheierea vizitei, secretarul general al partidului a apreciat strădaniile depuse de toți cei care și-au adus și își aduc în continuare contribuția la edificarea acestui mare combinat, i-a felicitat pe chimiști, proiectanți, constructori, urîndu-le noi succese.

În decursul întregii vizite în municipiul Arad, oamenii muncii — români, maghiari, germani — au salutat cu deosebită căldură pe tovarășul Nicolae Ceaușescu, pe tovarășa Elena Ceaușescu, exprimîndu-și bucuria de a-i avea din nou în mijlocul lor.

Puternic mobilizați de indicațiile și recomandările secretarului general al partidului, de îndemnul ce le-a fost adresat cu acest prilej de a munci mai bine, mai spornic, mai eficient, ei s-au angajat să acționeze cu exigență și răspundere, cu spirit revoluționar și novator pentru îndeplinirea obiectivelor propuse, a sarcinilor ce le revin din Programul elaborat de Congresul al XI-lea al P.C.R., de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintare a României spre comunism.

Mesajul adresat de tovarășul Nicolae Ceaușescu

inginerilor, arhitecților și tehnicienilor, cu prilejul împlinirii a 100 de ani de la constituirea primei societăți a inginerilor și arhitecților din România

Cu prilejul împlinirii a 100 de ani de la constituirea primei societăți a inginerilor și arhitecților din România, doresc să vă adresez dumneavoastră, participanților la adunarea festivă consacrată acestui eveniment, tuturor inginerilor, arhitecților și tehnicienilor din țara noastră cele mai calde felicitări și urări de noi și noi succese în activitatea consacrată progresului și prosperității patriei socialiste, înfăptuirii politicii partidului de edificare a noii orînduiri pe pămîntul României.

Comitetul Central al partidului și guvernul dau o înaltă apreciere contribuției de seamă pe care intelectualitatea tehnică a adus-o și o aduce la dezvoltarea generală a țării, prețuiesc în mod deosebit rolul important pe care îl are în întreaga operă de construire a societății socialiste multilateral dezvoltate în patria noastră. În anii socialismului, odată cu dezvoltarea științei și tehnicii — care au cunoscut un puternic avînt — s-a format o puternică intelectualitate tehnică care numără în rîndurile sale sute de mii de ingineri, arhitecți și tehnicieni. Împreună cu clasa muncitoare, cu țărănimea, cu toți oamenii muncii din patria noastră, acest important detașament al intelectualității noastre tehnice joacă un rol de cea mai mare importanță în promovarea tehnicii noi și modernizarea întregii economii naționale, în valorificarea superioară a resurselor țării, în sporirea și diversificarea producției, în mai buna organizare a muncii în întreprinderi și unități economice.

Printr-o coincidență, aniversarea a 100 de ani de la constituirea primei societăți de ingineri și arhitecți din România are loc în primul an al cincinalului revoluției tehnico-științifice, al cincinalului în care ne-am propus ca un obiectiv fundamental afirmarea largă a cuceririlor celor mai avansate ale gîndirii și cunoașterii umane în toate domeniile de activitate din țara noastră. Aceasta trebuie să constituie un prilej pentru întreaga noastră intelectualitate tehnică de a-și mobiliza și mai puternic forțele, de a-și consacra întreaga capacitate de creație realizării în cele mai bune condițiuni a sarcinilor de înaltă răspundere ce le stau în față, aducîndu-și astfel, împreună cu întregul nostru popor, contribuția activă la transpunerea în viață a istoricelor hotăriri ale Congresului al XI-lea, a prevederilor Programului partidului de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintare a României spre comunism.

Îndeplinirea cu succes a acestor sarcini cere tuturor inginerilor, arhitecților și tehnicienilor din țara noastră să acționeze cu inițiativă și energie sporită în vederea aplicării în practică a măsurilor stabilite de partid pentru promovarea largă a progresului tehnic în toate ramurile economiei, reducerea cheltuielilor de investiții la noile obiective industriale și sociale, micșorarea consumurilor materiale, realizarea de noi tehnologii, mașini și instalații de mare eficiență, crearea de noi materiale și înlocuitori, tipizarea materialelor și produselor ce se realizează în țară sau care fac obiectul importului, creșterea productivității muncii și ridicarea continuă a calității produselor — stimulînd larg, în acest scop, participarea activă a maselor la activitatea de creație științifică și tehnică, la realizarea unei organizări superioare a muncii și a producției în toate ramurile economiei naționale. Sînt convins că veți acționa cu toate forțele pentru a vă îndeplini cu cinste sarcinile de mare onoare ce vi s-au încredințat, pentru a servi patria, politica partidului, cauza construcției socialiste, a bunăstării și fericirii întregului nostru popor!

Avînd această convingere, doresc, încă o dată, să urez tuturor inginerilor, arhitecților și tehnicienilor din patria noastră — cu prilejul acestei aniversări — realizări și satisfacții tot mai mari în întreaga activitate viitoare, multă sănătate și fericire!

NICOLAE CEAUȘESCU

Adunarea de la Institutul politehnic din București

Cu prilejul aniversării a 100 de ani de la constituirea primei societăți a inginerilor și arhitecților din România, la 21 decembrie 1976, a avut loc la Institutul politehnic din București o adunare organizată de Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie, Ministerul Educației și Învățămîntului, Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor și Uniunea Arhitecților, la care au participat directori generali ai institutelor centrale de cercetare și proiectare, membri ai conducerii C.N.I.T. și Uniunii Arhitecților, președinți ai comisiilor județene ale inginerilor și tehnicienilor și ai filialelor Uniunii Arhitecților, specialiști din cercetarea științifică, ingineria tehnologică, cadre universitare.

Participanții au primit cu vie satisfacție și și-au exprimat recunoștința fierbinte pentru mesajul adresat cu acest prilej inginerilor, arhitecților și tehnicienilor din țara noastră de tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, mesaj care a fost citit în cadrul adunării de prof. Ion Ursu, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie.

În continuare au vorbit despre: „Contribuția școlii noastre superioare la formarea și perfecționarea generațiilor de ingineri și arhitecți", prof. Suzana Gâdea, ministrul educației și învățămîntului; „Principalele obiective ale activității de creștere a creativității inginerilor și tehnicienilor în condițiile cincinalului revoluției tehnico-științifice", prof. Iosif Tripșa, vicepreședinte al C.N.Ș.T.; „Dezvoltarea activității arhitectural-urbanistice în România", prof. Cezar Lăzărescu, președintele Uniunii Arhitecților; „Împlinirea a 100 de ani de activitate tehnico-științifică obștească în România", prof. Constantin Dinculescu, membru al biroului C.N.I.T.

În încheiere, prof. Oliviu Rusu, președintele C.N.I.T. a dat citire, într-o atmosferă de puternic entuziasm, **telegramei adresate Comitetului Central al Partidului Comunist Român, tovarășului NICOLAE CEAUȘESCU,** în care se spune între altele: Inginerii, arhitecții, tehnicienii, toți specialiștii care lucrează pe tărîmul științei și tehnicii românești, animați de sentimentele de profundă emoție generate de mesajul Dumneavoastră cu prilejul împlinirii a 100 de ani de la înființarea primei societăți de ingineri și arhitecți din România, își exprimă respectul, admirația și recunoștința față de conducerea de partid și de stat, față de Dumneavoastră personal, cel mai iubit fiu al poporului român, pentru grija și munca neobosită pe care o desfășurați la cîrma statului, conducînd destinele întregii noastre națiuni socialiste.

Îndemnul Dumneavoastră, ca cincinalul actual să devină cincinalul afirmării revoluției tehnico-științifice, al introducerii largi a cuceririlor celor mai avansate ale cunoașterii în toate ramurile și sectoarele economiei românești a găsit în conștiința și inima noastră cel mai profund răsunet. Sîntem conștienți că drumul ce-l avem de parcurs nu este ușor, dar sîntem hotărîți să facem totul ca știința și tehnica românească — care, în decursul istoriei, s-a dovedit demnă să-și ocupe locul în patrimoniul valorilor culturii și tehnicii mondiale — să-și aducă contribuția creatoare la construirea edificiului trainic al socialismului, la ridicarea României pe culmi tot mai înalte de progres și civilizație.

Pentru prima dată în istoria acestei țări — se spune în continuare — intelectualitatea tehnică are un program prin care este chemată ca, alături de clasa muncitoare — clasa conducătoare în societatea noastră —, de țărănimea cooperatistă, să participe cu întreaga sa capacitate la făurirea societății socialiste multilateral dezvoltate și a comunismului, pe baza celor mai înaintate cuceriri ale științei și tehnicii.

Vă asigurăm, iubite tovarășe Nicolae Ceaușescu, de atașamentul nostru fierbinte față de politica internă și externă a Partidului Comunist Român, care ilustrează aplicarea cu perseverență și fermitate a liniei marxist-leniniste în condițiile concrete ale țării noastre.

Pentru aceasta ne angajăm să promovăm în rîndul intelectualității tehnice spiritul novator caracteristic poporului român, pentru dezvoltarea activității de creație originală, să aplicăm cu consecvență și operativitate cuceririle științei și tehnicii, valorificînd cu maximum de eficiență resursele materiale de care dispune fiecare unitate economică. Vom face totul pentru a răspunde cu cinste vibrantei chemări pe care am avut cinstea să o primim de la Dumneavoastră cu prilejul aniversării împlinirii a 100 de ani de la constituirea primei societăți a inginerilor și arhitecților din România.

Vă asigurăm, mult iubite tovarășe secretar general, încheie telegrama, că în întreaga noastră activitate, vom acționa cu abnegație, simț de răspundere și dăruire de sine, pentru a fi la înălțimea exemplului viu de devotament nemărginit pe care ni-l oferă cel mai ilustru fiu al patriei, care întruchipează cele mai alese virtuți ale partidului și poporului român, militantul revoluționar neobosit — tovarășul Nicolae Ceaușescu.

MIHAIL FLORESCU
Ministrul industriei chimice

Mari perspective pentru dezvoltarea chimiei în țara noastră

Industria chimică, prin specificul producției sale, este una dintre ramurile cele mai dinamice și care cunoaște o dezvoltare impetuoasă, asigurînd în continuare dezvoltarea bazei tehnico-materiale a economiei noastre socialiste. Industria chimică, ca purtătoare a progresului tehnic, împreună cu industria constructoare de mașini, va asigura aproape jumătate din producția industrială a țării noastre.

Progresul realizat în domeniul construcțiilor de utilaj chimic, al automatizării și mecanizării și al introducerii de noi materiale de construcție a dus la dotarea industriei chimice cu instalații de mare capacitate, în flux continuu, care permit fabricarea de produse chimice din materii prime accesibile în cantități mari, ce pot acoperi nu numai necesarul intern, ci pot fi oferite și la export.

Chimia, ca furnizor de produse pentru celelalte ramuri ale economiei naționale, prin valorificarea superioară a resurselor naturale de materii prime, contribuie la dezvoltarea industriei extractive și miniere, a industriei constructoare de mașini, a agriculturii, a industriei textile, a transporturilor, a construcțiilor, a bunurilor de larg consum etc.

Industria chimică a devenit astfel un factor de bază al creșterii producției materiale și al progresului tehnic al tuturor ramurilor economice.

În acest cincinal industria chimică va cunoaște o creștere de 2,3 ori, cu un ritm mediu anual de 17%, față de 1,6—1,8 ori, respectiv un ritm mediu anual de 9,9—12,5% cît prevedeau Directivele Congresului al XI-lea al Partidului Comunist Român cu privire la planul cincinal 1976—1980 și liniile directoare ale dezvoltării economico-sociale a României pentru perioada 1981—1990. Se va dezvolta cu precădere petrochimia, care va cunoaște noi dimensiuni prin prelucrarea superioară a petrolului, gazelor naturale și altor surse de materii prime. Petrochimia va reprezenta în anul 1980 peste 60% din totalul industriei chimice, față de 48,7% în anul 1975. În cadrul petrochimiei se vor dezvolta fabricarea produselor cu valoare economică ridicată. Gradul de chimizare a gazului metan va crește de la 12% în 1975 la circa 23% în 1980, iar a fracțiunilor petroliere lichide și gazoase de la 8 la 16%, valorificarea acestora depășind cu mult nivelul realizat de unele țări cu tradiție. Producția de fire și fibre sintetice se va dubla în 1980, comparativ cu 1975, ceea ce se va traduce prin articole de larg consum mai ieftine și variate și substituirea într-o măsură mai mare a fibrelor naturale.

Pe lîngă tipurile „clasice" de fire și fibre sintetice se vor produce sortimente noi de fibre copoliesterice, fibre acrilice modificate cu proprietăți coloristice și hidrofile, fire și fibre poliamidice prin filare bicomponentă etc. La sfîrșitul actualului cincinal, prin dezvoltarea industriei de fire și fibre sintetice, nivelul producției pe locuitor în țara noastră se va apropia de cel al țărilor industrializate.

Se vor pune în funcțiune noi instalații, realizate pe bază de concepții proprii, pentru producția de: cauciucuri stereospecifice (poliizopren, polibutadienă și terpolimerice $C_2'-C_3'$), înlocuitoare ale cauciucului natural, cu utilizări speciale. De asemenea, se vor produce cauciuc butilic și latexuri. Totodată, se vor înființa noi unități și secții de prelucrare a cauciucului, pentru a se acoperi integral producția tipurilor de anvelope și camere de aer, inclusiv tipul gigant, și a diverselor articole tehnice solicitate de necesitățile economiei naționale. La sfîrșitul cincinalului, țara noastră se va situa, în ceea ce privește producția de cauciuc, la nivelul țărilor industrializate.

Se va extinde fabricarea îngrășămintelor, în special lichide, extrareticulare, pe bază de azot și fosfor, în amestec cu microelemente, a pesticidelor selective și nepoluante pentru mediul înconjurător, cît și a diverselor adaosuri pentru furajarea animalelor, în vederea obținerii unor însemnate sporuri în agricultură și zootehnie.

Se va diversifica și va crește producția de materiale plastice, în special polimeri și copolimeri de mic tonaj, astfel ca la sfîrșitul cincinalului să se producă în țară majoritatea polimerilor solicitați de economia națională. Se vor realiza polimeri, ca polipropilenă, poliacrilamidă, policarbonați, politetrafluoretilenă, acrilați etc. Se vor dezvolta cu prioritate polimerii olefinici, față de polimerii vinilici, aplicîndu-se tehnologii noi, cum este polimerizarea cu catalizatori superreactivi.

Totodată, se vor crea noi unități și spații de prelucrare a materialelor plastice, în vederea obținerii unor repere utilizate în diferite ramuri ale economiei naționale, mai ales în construcțiile de mașini, electrotehnică, construcția de utilaje chimice, construcții etc., cu efecte asupra reducerii, în condiții economice, a consumului de diverse metale, realizarea unor construcții ușoare etc.

O mare dezvoltare va cunoaște producția de rășini sintetice, în special rășinile poliesterice, utilizate tot mai mult pentru confecționarea de utilaje chimice, rășini epoxidice, melaminice, furanice etc., folosite în cea mai mare parte ca materiale sau ca protecții anticorosive.

Industria de medicamente se va extinde prin fabricarea unor noi medicamente de sinteză, biosinteză, opoterapice, extracte cu efect terapeutic ridicat și spectru larg de acțiune, precum și prin valorificarea extractelor din plantele din flora spontană sau cultivată și a celor din subproduse animaliere. Legat de aceasta se va dezvolta și producția de intermediari.

În vederea lărgirii paletei de coloranți, ținînd seamă de cerințele industriei ușoare, se vor construi instalații cu caracter complex, care vor permite asimilarea și fabricarea unui mare număr de coloranți, asigurîndu-se o mai mare mobilitate în acest sector.

În vederea asigurării obținerii de auxiliari pentru industria textilă și a restrîngerii importului, se vor asimila produse capabile să acopere unele domenii de utilizare, cum sînt: auxiliarii pentru vopsirea fibrelor poliesterice, produsele de egalizare pentru vopsirea fibrelor poliamidice, lianții pentru imprimarea cu pigmenți, produsele de încleiere sintetică, auxiliarii pentru piele etc.

În vederea lărgirii paletei de noi produse, a acoperirii necesarului intern și a restrîngerii importului, se vor construi instalații pentru fabricarea de agenți activi de suprafață biodegradabili, lacuri și vopsele, rășini și înlocuitori de colofoniu, site moleculare, diverși auxiliari pentru industria minieră, metalurgică etc.

În anii cincinalului, în condițiile dezvoltării proceselor tehnologice catalitice, se vor construi instalații pentru obținerea catalizatorilor, pentru prelucrarea produselor petroliere, petrochimie și sinteze organice, astfel ca la sfîrșitul cincinalului să se obțină majoritatea catalizatorilor solicitați de industria chimică.

Anul 1977 — an de cotitură în rezolvarea sarcinilor ce revin industriei chimice în acest cincinal

Sarcinile ce revin industriei chimice, din planul pe anul 1977, aprobat de Marea Adunare Națională, fac parte integrantă din Directivele și Programul aprobat de Congresul al XI-lea al partidului și Legea de adoptare a planului național de dezvoltare economico-socială pe perioada 1976—1980, aprobat 1976.

Însuflețiți de cuvintele rostite de tovarășul secretar general al partidului Nicolae Ceaușescu în expunerea la Congresul Educației Politice și al Culturii Socialiste, care arată că: „dezvoltarea științei și tehnicii, cultivarea spiritului de creație propriu, a mîndriei de a aduce o contribuție originală la progresul rapid al patriei noastre, au un rol deosebit de important în mersul înainte al societății socialiste românești", lucrătorii din industria chimică au promovat într-un grad înalt progresul științific și tehnologic, obținînd în anul care a trecut o producție cu 16,9% mai mare decît în anul 1975. Prin aceste rezultate s-au creat premisele pentru noi realizări în 1977. În acest an, participarea industriei chimice la întreaga producție a țării va fi de aproximativ 12,5%. Sînt prevăzute creșteri importante în sectoarele furnizoare de produse chimice pentru celelalte ramuri industriale și agricultură. Aceasta va primi în acest an cu 34% mai multe îngrășăminte, calculate în substanță activă, și cu 13% mai multe pesticide, din care 27% erbicide față de livrările din 1976.

Industria textilă va fi aprovizionată cu 27%, mai multe fire și fibre sintetice, iar ramurilor consumatoare de materiale plastice li se vor livra cu 15,4% mai mulți polimeri. Industria constructoare de mașini, transporturile și agricultura va beneficia de o creștere de 19% la anvelope.

Contribuția industriei chimice la creșterea bunurilor de consum destinate satisfacerii necesităților populației se va concretiza printr-o creștere a livrărilor de produse de spălare cu peste 23 000 t, a producției de medicamente în valoare de 150 mil. lei și a celei de produse cosmetice în valoare de peste 10 mil. lei.

Se vor realiza creșteri importante și la alte produse de bază, ca: negru de fum, cauciuc sintetic, polimeri și copolimeri de mic tonaj etc.

Referitor la importul de materii prime și de produse chimice, s-a analizat atît reducerea acestuia, cît și asimilarea de noi produse chimice.

În anul 1976 s-a asimilat un număr de 221 produse, iar pentru anul 1977 planurile de asimilare prevăd realizarea industrială a 495 produse noi, ceea ce va asigura reducerea importurilor cu circa 450 mil. lei valută.

Cercetarea și proiectarea — sectoare de avangardă ale dezvoltării industriei chimice

Activitatea de cercetare și proiectare a fost grupată în Institutul central de cercetări chimice, ce reunește circa 14 000 de angajați în 17 unități de profil, care exprimă marea diversitate a industriei chimice. Prin măsurile organizatorice aplicate s-a asigurat o legătură strînsă între învățămînt, cercetare și producție, experiența acumulată în perioadele anterioare creînd condiții ca gîndirea științifică și tehnică să constituie factorul principal al dezvoltării chimiei în țara noastră.

Unitatea organică a învățămîntului cu cercetarea și producția va duce, pe de o parte, la folosirea rațională a oamenilor de știință și a personalului didactic cu pregătire superioară în probleme care privesc dezvoltarea industriei chimice și, pe de altă parte, pregătirea cadrelor de specialiști se va face în condițiile realizării producției industriale.

În acest context, în actualul cincinal, se prevede realizarea a 328 obiective de investiții, unde vor fi aplicate 490 de tehnologii, din care ponderea cercetării și proiectării proprii, prin aplicarea de tehnologii noi sau reproducerea îmbunătățită a unor tehnologii proprii sau importate, este de circa 86%, reducîndu-se astfel ponderea importurilor de licență la circa 14% din valoarea investițiilor.

Cele 214 tehnologii aplicate pentru prima dată din cele 490 menționate vor duce la realizarea unor

producţii anuale suplimentare de 30 miliarde lei, în domenii ca: polimeri, elastomeri, fire şi fibre chimice, produse petrochimice, pesticide, coloranţi, medicamente, auxiliari diverşi, produse anorganice şi îngrăşăminte chimice, noi produse de prelucrare a cauciucului şi materialelor plastice etc.

La acestea se mai adaugă aplicarea rezultatelor altor 500 de lucrări de cercetare şi dezvoltare tehnologică pentru realizarea în instalaţii industriale existente de noi produse care să le înlocuiască pe cele din import, precum şi pentru perfecţionarea proceselor de fabricaţie.

Sub coordonarea Institutului central de cercetări chimice, unităţile de cercetare şi proiectare au elaborat programe privind crearea de noi materiale, de înlocuitori sintetici, valorificarea subproduselor şi a deşeurilor din industrie, a minereurilor sărace, perfecţionări ale tehnologiilor actuale, în vederea reducerii consumurilor energetice şi a consumurilor de materii prime, recuperarea produselor secundare, creşterea economicităţii şi îmbunătăţirea calitativă a producţiei etc.

Calitatea produselor — sarcină permanentă

Ca urmare a sarcinilor trasate de conducerea de partid şi de stat pe linia îmbunătăţirii calităţii produselor, lucrătorii din industria chimică şi-au intensificat eforturile pentru realizarea de produse de calitate corespunzătoare, care să satisfacă cele mai mari exigenţe şi să poată fi competitive pe piaţa externă.

Datorită măsurilor tehnico-organizatorice aplicate, modernizării tehnologiilor de fabricaţie şi cercetărilor efectuate, s-a obţinut o creştere însemnată a ponderii produselor de calitate superioară. Valoarea sporului pe seama calităţii a crescut cu circa 2 miliarde lei, faţă de plan, atingîndu-se o pondere de circa 88,8% din totalul produselor.

Pentru anul 1977 se prevede creşterea în continuare a ponderii produselor de calitate superioară, în special la produsele chimice de bază, astfel încît valoarea acestora să sporească cu încă un miliard lei.

Principalele produse la care s-au îmbunătăţit parametrii calitativi datorită modernizării şi perfecţionării tehnologiilor, sînt: acidul clorhidric, soda caustică solidă, soda calcinată, Lindanul, polietilena, reţelele cord poliamidic, fibrele poliesterice, medicamentele, produsele cosmetice, detergenţii, săpunurile de toaletă, produsele pentru uz casnic, coloranţii etc.

Ca urmare a acţiunii pentru revederea şi accentuarea gradului de tipizare a materiilor prime, materialelor şi produselor chimice s-au efectuat reduceri importante de sortimente la unele grupe de produse cu parametri de calitate scăzuţi, acestea fiind înlocuite cu sortimente mai eficiente, de o calitate superioară. Astfel, au fost scoase sortimentele învechite şi de calitate slabă, la lacuri şi vopsele în proporţie de 39%; la fire şi fibre — 29,5%; la cerneluri şi tuşuri — 33,2%; la prelucrate din materiale plastice şi articole tehnice din cauciuc — 12,8% etc.

Scăderea consumurilor de materii prime şi materiale

Printr-o analiză temeinică a tehnologiilor actuale şi a investiţiilor cu toţi factorii de răspundere s-a ajuns la importante economii de materii prime şi materiale. Astfel, în acest an, faţă de cantităţile prevăzute prin planul cincinal, s-au obţinut într-o primă etapă economii în valoare de 319,5 mil. lei.

Ca urmare a indicaţiilor date de către tovarăşul secretar general al partidului Nicolae Ceauşescu la Consfătuirea cu proiectanţii din construcţii din 21 septembrie 1976 şi la Consfătuirea de lucru consacrată activităţii în domeniul cercetării ştiinţifice şi proiectării tehnologice din 30 septembrie şi 28 octombrie 1976, lucrătorii din Ministerul Industriei Chimice, sprijiniţi de constructori, organe de directivare şi organe de partid, au acţionat cu fermitate pentru reducerea cheltuielilor în diverse compartimente. Astfel, analizîndu-se situaţia existentă pe şantiere şi în institutele de proiectare, prin mobilizarea colectivelor de lucru, s-au făcut reduceri de 87 000 t ciment şi 22 000 t metal şi s-a redus numărul piloţilor de beton armat cu 71%. Ca rezultat al analizelor făcute s-a reuşit să se reducă suprafeţele de construcţii la lucrările în curs de execuţie cu 100 000 m², ceea ce reprezintă 20% din volumul rămas de executat.

De asemenea, s-au analizat într-o primă etapă un număr de 75 de tehnologii, în scopul stabilirii unor măsuri necesare pentru atingerea capacităţilor proiectate sau depăşirea acestora, reducerea consumurilor specifice de materii prime şi utilităţi existente sau proiectate, reducerea consumului de metal, reducerea importului de materii prime etc., concretizate în economii însumînd circa 1 770 000 mii lei valută.

Reducerea consumurilor energetice, electrice şi termice, valorificarea resurselor energetice secundare

Procesele tehnologice din industria chimică se caracterizează şi prin consumuri ridicate de energie electrică, raportată fie la producţia fizică, fie la cea valorică. În acest sens se poate arăta că, raportat la producţia valorică, industria chimică, cu un indice mediu de consum în jur de 130 MWh/1 mil. lei valoare producţie industrială, se situează pe locul doi printre celelalte ramuri industriale, consumul fiind de 2,5 ori mai mare decît media consumului pentru industrie.

Din punct de vedere cantitativ, industria chimică consumă 19,8% din totalul energiei produse în ţară şi 34,7% din energia electrică destinată industriei. De remarcat este faptul că, din totalul energiei consumate, peste 11% se produc în centralele electrice de termoficare proprii.

Avîndu-se în vedere cele menţionate este şi firesc ca preocupările privind gospodărirea judicioasă a energiei electrice să constituie un obiectiv de prim ordin pentru toţi lucrătorii din industria chimică.

Practic aceste preocupări se traduc printr-o serie de acţiuni concrete, cum ar fi:

— îmbunătăţirea structurii producţiei industriale prin orientarea către produsele cu valoare mare şi cantitate de energie înglobată cît mai mică (medi-

camente, coloranți, prelucrarea materialelor plastice și cauciuc etc.);

— reducerea continuă a consumurilor energetice specifice;

— reducerea pierderilor, înlocuirea utilajelor cu randamente mai scăzute etc.

Prin aceste acțiuni se așteaptă o reducere a indicelui de consum în 1980 (exprimat în MWh/1 mil. valoarea producției industriale) cu aproape 20% față de anul 1975.

Pentru anul 1977, prin măsurile adoptate de lucrătorii din sectorul mecano-energetic și automatizare din Ministerul Industriei Chimice s-a reușit să se reducă consumul de energie electrică pentru unitățile ministerului la 13,8 mrd. kWh.

Caracteristic pentru industria chimică este prelucrarea superioară a unor însemnate cantități de hidrocarburi, care în 1977 reprezintă o cantitate de 8,7 mil. t combustibil convențional. Luînd în considerare și consumurile auxiliare de combustibil necesar în procesele tehnologice sub formă de energie termică sau consumuri cu flacără directă, cantitatea totală de combustibil ce se va consuma în 1977, va fi de ordinul a 19,4 mil. t combustibil convențional.

O cantitate importantă din acest necesar urmează a fi acoperită din resurse energetice secundare recuperate în instalațiile tehnologice. Recuperările de căldură și de gaze reziduale combustibile utilizate în instalațiile proprii reprezintă la nivelul anului viitor 1,8 mil. t combustibil convențional, respectiv circa 10% din necesarul total de combustibili pentru industria chimică.

În cadrul acestor resurse energetice secundare ponderea o dețin cele termice, respectiv utilizarea căldurii provenite din procese, ce au ca sursă căldura de reacție, căldura produselor fierbinți sau căldura fluidelor cu nivel energetic scăzut etc. În acest fel este prevăzut ca în cursul acestui an să se recupereze sub această formă o cantitate de 1,3 mil. t combustibil convențional. Restul de 0,5 mil. t combustibil convențional reprezintă resurse energetice secundare combustibile, respectiv gaze reziduale provenite din procesele petrochimice de piroliză, din procesele de fabricare a acetilenei, a negrului de fum, a oxoalcoolilor etc., sau alte deșeuri gazoase sau lichide combustibile.

În mod evident, recuperările de căldură cele mai mari au loc în cadrul industriilor, care prelucrează sau consumă și cele mai mari cantități de combustibili. Astfel, în industria petrochimică urmează să se recupereze sub formă de energie termică sau resurse secundare combustibile o cantitate de 1,3 mil. t combustibil convențional.

Ca recuperări mai importante se amintesc gazele de faclă de pe platforma Combinatului petrochimic-Pitești.

Și în industria îngrășămintelor, noile procese tehnologice, în special cele de la fabricarea amoniacului, duc, simultan cu reducerea consumului total de energie și combustibil, la însemnate recuperări de căldură cu nivel energetic ridicat. În noile procese tehnologice antrenările compresoarelor, suflantelor, pompelor, se realizează cu turbine de abur cu gabarite reduse și de mare eficiență economică.

În afară de aspectele prezentate, în cadrul tuturor întreprinderilor industriei chimice s-au reinventariat toate resursele energetice secundare încă nerecuperate. Prin măsurile luate se vor recupera circa 480 mii t c. c. urmînd ca unitățile de proiectare din sector să elaboreze documentații pentru recuperarea acestora.

Toate aceste măsuri vor face ca resursele energetice secundare recuperate în industria chimică să crească de la circa 1 mil. t c.c., realizate în 1975, la peste 3,5 mil. t c.c. în 1980.

Valorificarea superioară a resurselor naturale

Valorificarea superioară a resurselor naturale a fost una dintre principalele directive date de Partidul Comunist Român încă de la Congresul al VII-lea și a fost încă odată subliniată în Directivele Congresului al XI-lea al Partidului Comunist Român.

Țițeiul, gazul metan, sarea, sulful și minereurile sulfuroase, plantele medicinale, asigură crearea unei industrii chimice multilateral dezvoltate.

Sarea gemă de înaltă puritate, este chimizată în industria de produse clorosodice, cu valorificarea clorului și a hidrogenului.

Gazul metan, cu o puritate foarte avansată și lipsit de sulf, este o sursă de materie primă pentru obținerea gazului de sinteză pentru amoniac, metanol, oxoalcooli, a acetilenei, a negrului de fum, a acidului cianhidric, etc.

Prin utilizarea ca materie primă și printr-o prelucrare avansată a gazului metan, a țițeiului, a gazelor de sondă și de rafinărie, cît și a unor fracțiuni petroliere, petrochimia, ca furnizoare de materii prime pentru alte sectoare ale industriei chimice, contribuie la obținerea unor produse, cum ar fi: cauciucurile sintetice, materialele plastice, rășinile sintetice firele și fibrele sintetice, îngrășămintele chimice, coloranții, medicamentele etc.

Plantele medicinale și aromate din flora spontană și cea cultivată din țara noastră constituie o inepuizabilă sursă de materii prime.

Pe baza sarcinilor trasate de conducerea superioară de partid și de stat, s-a elaborat „Programul privind producerea și valorificarea plantelor medicinale și aromatice în perioada 1976—1980" care vizează cunoașterea genofondului țării noastre, pentru o mai bună recoltare și extindere a gradului de industrializare, îndeosebi pentru obținerea unor sortimente cu mare eficacitate terapeutică atît pentru asigurarea cerințelor interne, a reducerii importului unor medicamente și substanțe aromatice, cît și pentru creșterea exportului de produse industrializate.

Plantele medicinale și aromatice, prin componentele lor constituie o bază de materii prime pentru fabricarea unui sortiment variat de medicamente cu efect terapeutic specific, ușor tolerate de organismul uman, a unor uleiuri volatile utilizate în tehnologia produselor cosmetice și a unei game largi de produse de consum (ceaiuri, siropuri, droguri, doze terapeutice etc.) solicitate atît pentru consumul intern, cît și la export.

Valorificarea minereurilor cu sulf, a sulfului din zăcămintele naturale, cît și a celui recuperat din gazele sulfuroase se realizează în unitățile de fabricare a acidului sulfuric, materie primă pentru industria îngrășămintelor și de sinteză din industria chimică.

Reciclarea deșeurilor și subproduselor — importante surse de materii prime

Dezvoltarea în ritmuri înalte a economiei naționale impune lărgirea bazei interne de materii prime, gospodărirea cu rigurozitate maximă a acestora și atragerea în circuitul economic într-o proporție cît mai mare a deșeurilor și a altor resurse secundare, în scopul economisirii materiilor prime și al diminuării eforturilor legate de importul acestora.

Directivele Congresului al XI-lea al P.C.R. prevăd să se acorde o atenție sporită valorificării deșeurilor în cincinalul 1976—1980, în vederea contribuirii într-o măsură mai mare la asigurarea resurselor materiale necesare producției. Astfel, se estimează o creștere a volumului de recuperare de 2,2 ori la cauciuc regenerat, de peste 2—3 ori la materiale plastice, cu circa 54% la uleiuri minerale uzate etc.

În industria chimică a existat și există o permanentă preocupare pentru rezolvarea integrală a problemelor legate de tehnologia obținerii produselor chimice sub aspectul valorificării subproduselor și a deșeurilor ce rezultă din procese.

În cincinalul 1976—1980, în industria chimică se vor recupera un număr de circa 60—70 deșeuri, prin a căror valorificare se vor obține produse utile în valoare de circa 4 miliarde lei.

În cadrul tehnologiilor aplicate în noile unități din industria chimică, precum și în instalațiile mai vechi, care au fost modernizate, în majoritatea cazurilor, sînt prevăzute, reutilizarea, recuperarea și valorificarea de subproduse și deșeuri. Astfel, prin valorificarea cenușilor de pirită, care rezultă de la fabricarea acidului sulfuric, se obțin minereuri de fier, cement de cupru, turte de plumb, trioxid de arsen. Carbonatul de calciu se utilizează ca amendament agricol, iar fosfogipsul este folosit atît la amendarea unor terenuri agricole, cît și ca material de construcții. Prin valorificarea izomerilor inactivi de la hexaclorciclohexan (HCH) se obține o serie de produse valoroase, ca: benzen, monoclorbenzen și triclorbenzen.

Deșeurile de cauciuc din anvelope nereșapabile, camere de aer uzate etc. servesc la obținerea pudretelor de cauciuc și cauciuc regenerat, care se reintroduc în circuitul tehnologic, înlocuind cauciucul natural, și sintetic.

Prin prelucrarea unor deșeuri și subproduse se obțin produse utile industriei, cum sînt: *terț*-butilamina, acetonitrilul, cianura de sodiu, metilcloroformul.

Deșeurile de acid sulfuric rezultate din diverse procese tehnologice se utilizează la fabricarea îngrășămintelor sau se folosesc la decapări, economisindu-se importante cantități de acid pur.

Recuperarea avansată a fluorului din instalațiile de fabricare a îngrășămintelor cu fosfor permite obținerea unor produși fluorurați, cum ar fi: fluorura de aluminiu și criolitul.

Investițiile — sector dinamic în industria chimică

În acest an se prevede să se pună în funcțiune un număr de 268 instalații, ca, de exemplu, de: acid sulfuric, amoniac, acid azotic, uree, rășini ureo-formaldehidice, drojdii monocelulare bogate în aminoacizi, liniar alchilbenzen, liniar alchilbenzen sulfonat, separare n-parafine, hidrofinare benzină, fungicide tiocarbamice, cauciuc poliizoprenic din fracțiunea C_5, amoniac, uree, oxoalcooli, sodă grea, țevi și fitinguri din policlorură de vinil, matrițe și piese din fontă etc. Tot în acest an vor începe lucrările la 210 obiective noi de investiții, care vor intra în funcțiune în viitorii ani ai cincinalului.

Pentru realizarea sarcinilor prevăzute pentru anul 1977, preocuparea majoră a M.I.Ch. o constituie continuarea acțiunilor începute în vederea creării condițiilor de realizare integrală a planului de investiții, al cărui volum este cu 70% mai mare decît rezultatele din anul trecut.

Potențialul tehnic pe baza căruia urmează să se realizeze obiectivele importante din acest an se bazează pe folosirea unor tehnici moderne, tehnologii de înaltă eficiență economică, cu un grad avansat de automatizare, existența unor centre de calcul (pentru gestiune, produse tehnologice și inginerie chimică) la centrale sau mari platforme industriale, oficii și stații de calcul.

Realizarea vastului program de dezvoltare, ca și introducerea soluțiilor mai eficiente impun un efort deosebit din partea unităților de proiectare în vederea elaborării documentațiilor tehnico-economice și de execuție necesare pentru a asigura deschiderea șantierelor noi, continuitatea execuției lucrărilor și punerea în funcțiune la termen a capacităților de producție.

Anul 1977 reprezintă un an de vîrf în activitatea de proiectare, întrucît se vor aborda documentațiile tehnico-economice și de execuție pentru majoritatea obiectivelor noi de investiții din actualul cincinal, cît și documentațiile de execuție pentru utilaje și lucrările de construcții-montaj. De asemenea, în acest an, urmează să se definitiveze și să se aplice noile normative privind proiectarea în domeniul construcțiilor și utilajelor, în vederea măririi eficienței economice, găsirii de noi soluții, și folosirea de materiale noi, mai economice, care să conducă la reducerea greutății instalațiilor de construcție și a costurilor de investiții.

La analiza investițiilor pentru anul 1977 și actualul plan cincinal, pe baza indicațiilor date de tovarășul Nicolae Ceaușescu secretar general al partidului, la consfătuirea cu cadrele din proiectare și construcții din 21 septembrie 1976, s-au revăzut soluțiile tehnice și constructive, precum și modul de utilizare a spațiilor construite, obținîndu-se, prin introducerea unor soluții mai judicioase, reducerea cheltuielilor de investiții la structura de construcții-montaj cu 27,2%, la documentațiile de execuție elaborate prevăzîndu-se, de asemenea, pentru întreaga perioadă 1976—1980 o reducere de circa 18,1% din volumul de construcții-montaj.

Fondurile de investiții economisite urmează a fi folosite pentru alte lucrări noi, folosind în special suprafețele disponibile, extinderi de capacități, noi

instalații pentru produse de mic tonaj, precum și pentru devansarea unor termene de punere în funcțiune a unor lucrări prevăzute în planul cincinal, toate acestea fiind destinate măririi volumului de producție ce urmează a se realiza în această perioadă.

Protecția mediului înconjurător în atenția lucrătorilor din industria chimică

În Programul Partidului Comunist Român se acordă atenție protecției mediului înconjurător « factor esențial pentru asigurarea unor condiții de viață și de muncă tot mai bune generațiilor actuale și viitoare ».

Prin natura lor, procesele chimice sînt generatoare de noxe, care pot polua mediul înconjurător dacă nu sînt luate măsurile necesare de epurare a efluenților reziduali. Prin aplicarea unor metode mecanice, fizico-chimice și chimico-biologice a fost posibilă epurarea aproape în întregime a tuturor surselor de poluare. Programul de perspectivă pînă în anul 1980 prevede luarea unor măsuri energice pentru înlăturarea tuturor noxelor generate de industria chimică, prin efectuarea de cercetări și alocarea unor fonduri de investiții de circa 4% din volumul total al investițiilor din ramura chimică. Volumul lucrărilor de protecție a mediului este repartizat, îndeosebi, în prima parte a cincinalului (1976—1978). În cadrul acestui program vor fi extinse peste 90% din stațiile de epurare finală și preepurare existente pe platformele chimice. De asemenea, pentru a se preveni poluarea atmosferei cu oxizi de sulf de la fabricile de acid sulfuric, se vor extinde metodele de oxidare a dioxidului de sulf în instalații cu dublă cataliză și se vor extinde metodele catalitice de oxidare a oxizilor de azot de la instalațiile de acid azotic. În acest sens s-au prevăzut importante investiții în sectoarele de îngrășăminte chimice, petrochimie, pesticide și medicamente.

Ca urmare a acestor măsuri, într-un viitor apropiat se vor reduce aproape total emisiile de noxe în aer, apă și sol, produse de unitățile din subordinea Ministerului Industriei Chimice, chimia devenind o industrie « curată ». În afară de faptul că se va ajunge la o protecție a mediului aproape totală, va fi posibil să se aducă unele îmbunătățiri ale actualelor tehnologii, prin folosirea la maximum a materiei prime, ca, de exemplu, dioxidul de sulf în industria acidului sulfuric.

Creșterea eficienței în industria chimică

Aplicînd cu consecvență Directivele Congresului al XI-lea al partidului, Ministerul Industriei Chimice își desfășoară activitatea cu eficiență crescută de la un an la altul.

Nivelul de cheltuieli la 1 000 lei producție-marfă s-a prevăzut a se reduce în anul 1977 cu 29 lei față de planul anului 1976 și cu 54,8 lei față de realizările preliminate ale anului 1976.

Cheltuielile de producție se reduc în anul 1977 pe seama punerii în funcțiune a unor instalații moderne și cu tehnologii avansate în sectoarele de îngrășăminte chimice, chimie anorganică, petrochimie și altele, atingerii parametrilor proiectați la instalațiile puse în funcțiune în perioadele anterioare și care în anul 1976 au funcționat cu indicatori în cadrul graficelor de atingere a parametrilor proiectați, reducerii consumurilor specifice de materii prime, materiale și utilități, perfecționării proceselor tehnologice existente, modernizării instalațiilor vechi, îmbunătățirii structurii și calității producției, creșterii gradului de valorificare a materiilor prime și a deșeurilor de fabricație, reducerii cheltuielilor administrativ-gospodărești, evitării de cheltuieli suplimentare, neoportune sau neeconomicoase, întărirea continuă a controlului financiar intern etc.

Ca urmare a reducerii costurilor de producție, în anul 1977 se mărește rata rentabilității cu 6,7% față de realizările anului 1976, ceea ce sporește contribuția Ministerului Industriei Chimice la crearea de beneficii suplimentare în bugetul statului de 5,4 miliarde lei, față de realizările anului precedent.

Activitatea de comerț exterior în chimie

Paralel cu dezvoltarea în ritm intens a producției industriale, Ministerul Industriei Chimice și-a extins într-o proporție apreciabilă activitatea de comerț exterior și cooperare industrială și tehnico-științifică.

Participarea exportului Ministerului Industriei Chimice la exportul total al țării noastre a fost de 24,5% în 1976, el cunoscînd în același timp și importante schimbări structurale, accentuîndu-se exportul produselor prelucrate, respectiv o valorificare superioară a materiilor prime.

În 1976 s-a efectuat un export mai mare decît realizările anului 1975 cu 14,3%. Participarea industriei chimice în proporție din ce în ce mai mare la activitatea de comerț exterior a țării impune în continuare o atenție deosebită pentru îmbunătățirea structurii acesteia, adaptarea activității de producție la cerințele pieții externe, realizarea integrală a produselor prevăzute în planul de export, care în anul 1977 este cu 43% mai mare decît previziunile de realizare ale anului 1976.

În anul 1977 sînt prevăzute creșteri importante la export ca, de exemplu, la: sodă calcinată cu 32,2%, sodă caustică, cu 22,0%, policlorură de vinil praf cu 78,7%, polietilenă prelucrată cu 42,1%, negru de fum cu 13,6%, cauciuc sintetic cu 10,5%, anvelope cu 81,1%, îngrășăminte cu azot cu 86,3%, medicamente cu 43,4%.

Prevederile actualului plan cincinal vor marca o participare mai amplă și cu o eficiență sporită a exportului de produse chimice la schimbul de valori pe plan mondial.

În acest cadru, volumul comerțului exterior urmează să sporească într-un ritm mediu anual de 12,4%, o dinamică mai accentuată va cunoaște exportul, prevăzut să se dezvolte într-un ritm de aproape 15%.

Se acordă o mare atenție diversificării mărfurilor destinate pieții externe, modernizării, reînnoirii continue și îmbunătățirii calității produselor pentru export, sporirii vînzărilor de produse cu grad înalt de prelucrare. Se are în vedere ca în 1980 produsele industriei construcțiilor de mașini și ale industriei chimice să contribuie cu circa 50% la formarea resurselor de export ale țării.

În domeniul cooperării industriale și tehnico-științifice, unitățile Ministerului Industriei Chimice au alcătuit o serie de acțiuni de cooperare, menite să asigure realizarea de obiective, tehnologii, documentații tehnice, produse la cel mai înalt nivel tehnic, cu firme din diferite țări. Astfel, au fost înființate două societăți mixte de producție și comercializare, și anume: RIFIL, care produce peste 3 000 t/an fire poliacrilonitrilice și RONIPROT, care construiește o instalație ce va intra în funcțiune în 1977, urmînd să producă prin biosinteză 60 000 t/an drojdii monocelulare bogate în aminoacizi din fracțiuni petroliere.

Sînt în curs de tratative, cu perspective de finalizare, înființarea altor societăți mixte de producție și comercializare.

Nenumărate acțiuni de cooperare în producție și tehnico-științifice în curs de tratative cu firme și organisme din numeroase țări vor reuși să asigure lărgirea gamei de produse în domeniul medicamentelor, pesticidelor, produselor cosmetice, coloranților și intermediarilor organici etc.

În toate aceste acțiuni de cooperare se urmărește valorificarea materiilor prime existente în țară, folosirea potențialului propriu de lucrări de cercetare științifică și tehnologică.

În concepția de cooperare pentru realizarea unor produse noi, îndeosebi de mic tonaj, se are în vedere ca plata prestărilor partenerului extern să se facă din produsele realizate în cooperare sau alte produse ale industriei chimice.

În relațiile sale cu țările în curs de dezvoltare, Ministerul Industriei Chimice urmărește:

— participarea la realizarea programelor de dezvoltare economică în aceste țări prin construirea de obiective economice și capacități noi de producție dezvoltarea și modernizarea celor existente în domeniul industriei chimice;

— asigurarea economiei naționale cu surse stabile de materii prime pe perioade de lungă durată (țiței, fosfați, cauciuc natural);

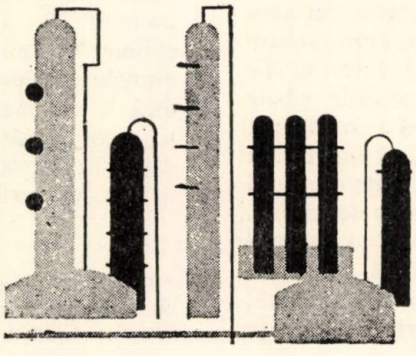
— promovarea exportului românesc de instalații chimice și petrochimice, inclusiv a activităților de engineering și acordarea asistenței tehnice necesare construcției, montajului și punerii în funcțiune a acestora.

Sînt în curs de tratative, în diferite faze de concretizare, un număr de cinci societăți mixte de producție și comercializare cu sediul în țările în curs de dezvoltare pentru: îngrășăminte chimice, sodă caustică, acid salicilic, prelucrarea cauciucului natural din latex, anvelope și benzi transportoare.

Există preocupări în continuare pentru găsirea de noi posibilități și forme de colaborare, ca: schimb de tehnologii, schimb de produse, organizarea în comun de stații și rețele de servicii, elaborarea de studii, proiecte și lucrări de consulting etc.

Din cele arătate reiese că, în cadrul industriei chimice, sînt întrunite condițiile de bază pentru extinderea în mai mare măsură a relațiilor economice externe, pentru lărgirea colaborării și cooperării cu alte țări, participînd astfel în mod activ la diviziunea internațională a muncii.

Pentru realizarea și depășirea sarcinilor ce stau în fața dezvoltării industriei chimice, lucrătorii din industria chimică sînt ferm hotărîți să nu precupețească nici un efort și să-și pună întreaga capacitate de muncă și creație în slujba construirii societății socialiste multilateral dezvoltate de înaintare a României spre comunism.



William N. Lipscomb—premiul Nobel pentru chimie 1976

Premiul Nobel pentru chimie pe anul 1976 a fost acordat chimistului american W. N. Lipscomb. Deşi premiul este o răsplată a lucrărilor sale privitoare la „structura boranilor şi problemele puse de aceasta în domeniul legăturii chimice", contribuţiile profesorului W. N. Lipscomb la dezvoltarea chimiei moderne sînt mult mai numeroase şi variate.

Profesorul W. N. Lipscomb este printre cei mai de seamă chimişti ai timpurilor noastre, prin multilateralitatea preocupărilor sale şi diversitatea domeniilor în care a adus contribuţii de avangardă. Direcţia principală a cercetărilor sale o constituie stabilirea structurii a numeroase tipuri de combinaţii chimice. În acest scop a utilizat ca tehnică experimentală difracţia razelor X, iar ca instrument teoretic metoda orbitalilor moleculare. În ambele domenii a adus perfecţionări care, fiecare în parte, ar fi fost suficientă pentru a-l face celebru. Studiind structura unor compuşi simpli ca hidrazina, tetraoxidul de azot, peroxidul de hidrogen — substanţe care nu cristalizează decît la temperaturi scăzute, a perfecţionat tehnica roentgenografică adaptînd-o pentru măsurători la temperaturi apropiate de cea a heliului lichid. Astfel, a devenit posibilă stabilirea structurii cristaline şi moleculare a azotului, oxigenului şi fluorului elementar. În domeniul teoriei legăturii chimice a adus contribuţii însemnate în perfecţionarea metodei orbitalilor moleculari, elaborînd aşa-numita „metodă Hückel extinsă" şi a dezvoltat metode de calcul şi interpretare a spectrelor de rezonanţă magnetică nucleară, mai ales pentru ^{11}B.

Stăpînind atît tehnica experimentală, cît şi instrumentul teoretic la cel mai înalt nivel, W. N. Lipscomb era cel mai bine pregătit pentru a elucida problema structurii boranilor. Boranii sînt combinaţii ale borului cu hidrogenul, descoperiţi la începutul secolului nostru de A. Stock. După concepţiile clasice despre structura chimică şi valenţă boranii ar fi trebuit să fie un fel de analogi ai hidrocarburilor; compoziţia lor însă nu putea fi înţeleasă în limitele acestor concepţii. Compoziţii ca B_2H_6, B_4H_{10}, B_5H_9, B_5H_{11}, B_6H_{10}, $B_{10}H_{14}$, nu puteau fi explicate satisfăcător. Pe de altă parte cercetarea boranilor era îngreunată de dificultăţile legate de sinteza lor, precum şi de condiţiile deosebite ce trebuie respectate în mînuirea acestor substanţe toxice, volatile, autoinflamabile în contact cu aerul, sensibile la acţiunea umidităţii. Pentru înţelegerea compoziţiei boranilor era în primul rînd necesară stabilirea poziţiilor reciproce ale atomilor în moleculă (structura chimică). În acest scop Lipscomb şi colaboratorii au folosit cele mai perfecţionate metode de difracţie cu raze X. Cercetările au scos în evidenţă structuri neaşteptate, în care atomii de bor formează poliedre şi se leagă între ei fie direct, fie prin punţi B—H—B. Structurile găsite nu puteau fi explicate prin teoria clasică a covalenţei, numărul de electroni din molecule fiind insuficient pentru formarea de legături prin perechi de electroni (de unde denumirea de compuşi electronic deficitari). W. N. Lipscomb a stabilit şi demonstrat, cu ajutorul metodei orbitalilor moleculari, prezenţa în moleculele boranilor a unui nou tip de legătură chimică, cunoscută azi ca „legătură tricentrică". Esenţa acestei explicaţii constă în aceea că, spre deosebire de legătura covalentă obişnuită (bicentrică bielectronică) în care perechea de electroni leagă doi atomi, în borani se realizează legături în care o pereche de electroni este capabilă să lege trei nuclee atomice (legătură tricentrică bielectronică). Noua teorie s-a dovedit mai tîrziu deosebit de fructuoasă şi în explicarea structurii altor combinaţii chimice cu compoziţii aparent neobişnuite şi a reprezentat o extindere deosebit de preţioasă a imaginii noastre despre legătura chimică*. Pe baza noilor idei Lipscomb a elaborat o teorie topologică a structurii boranilor, care a permis explicarea tuturor compoziţiilor cunoscute şi prevederea unor noi borani, care în parte au şi fost obţinuţi mai tîrziu prin sinteză chimică. Clarificarea structurii boranilor adusă de Lipscomb a avut urmări extraordinare asupra dezvoltării acestui domeniu, care a devenit în prezent un capitol de sine stătător, extrem de interesant, al chimiei anorganice. Merită amintite sinteza unui număr mare de noi hidruri de bor, a carboranilor şi a complecşilor lor cu metale, combinaţii avînd structuri cu totul ieşite din comun şi unele aplicaţii inegalate de vreo altă clasă de compuşi (de exemplu polimeri înalt-termostabili).

Rezultatele cercetărilor asupra boranilor au fost sistematizate de W. N. Lipscomb în cărţile „Boron Hydrides" (Hidrurile de bor), (1963), şi „NMR Studies of Boron Hydrides and Related Compounds" (Studii RMN asupra hidrurilor de bor şi compuşilor înrudiţi), (1969), care au devenit lucrări de bază în acest domeniu.

W. N. Lipscomb s-a născut la 9 decembrie 1919 la Cleveland, a absolvit în 1941 Universitatea din Kentucky şi a susţinut doctoratul la Institutul tehnologic din California în 1946. Între 1946 şi 1959 a fost pe rînd lector, profesor asociat şi apoi profesor la Universitatea Minnesota, iar din 1959 este profesor la Universitatea Harvard (Cambridge, Massachusets) din S.U.A.

În ultimii ani profesorul W. N. Lipscomb şi-a concentrat atenţia asupra structurii biomoleculelor, elucidînd structura carboxipeptidazei A (ceea ce a permis înţelegerea mecanismului de acţiune catalitică al acestei enzime), apoi structura unui hormon (glucagon) şi a unei proteine importante în imunologie (concavalin A). Aceste lucrări au fost urmate de cercetări importante asupra altor enzime. Deşi previziunile sînt riscante, se pare că importanţa acestor rezultate poate viza un al doilea premiu Nobel într-un viitor apropiat.

Meritele ştiinţifice ale lui W. N. Lipscomb sînt cunoscute şi apreciate. Astfel, în 1973 a obţinut premiul P. Debye al Societăţii americane de chimie. Un mineral de tipul fosfaţilor de fier poartă numele de lipscombit. Premiul Nobel pe 1976 ridică la cel mai înalt nivel recunoaşterea importanţei unor lucrări care au avut o contribuţie primordială în cristalizarea concepţiilor moderne despre natura legăturilor chimice.

IONEL HAIDUC

* Pentru o descriere mai detaliată a legăturii tricentrice bielectronice în borani, vezi şi: I. Haiduc, Revista de Fizică şi Chimie, Seria A, 1966, nr. 6, p. 224 — 233.

IOAN COJOCARIU
ZENAIDA COJOCARU
CONSTANTIN NISTOR

Cercetări în seria unor heterocicli pentagonali cu azot

Obținerea unor acizi 2-R-1,3,4-oxadiazol -5-metilmercaptoacetici

D.C. 547.72

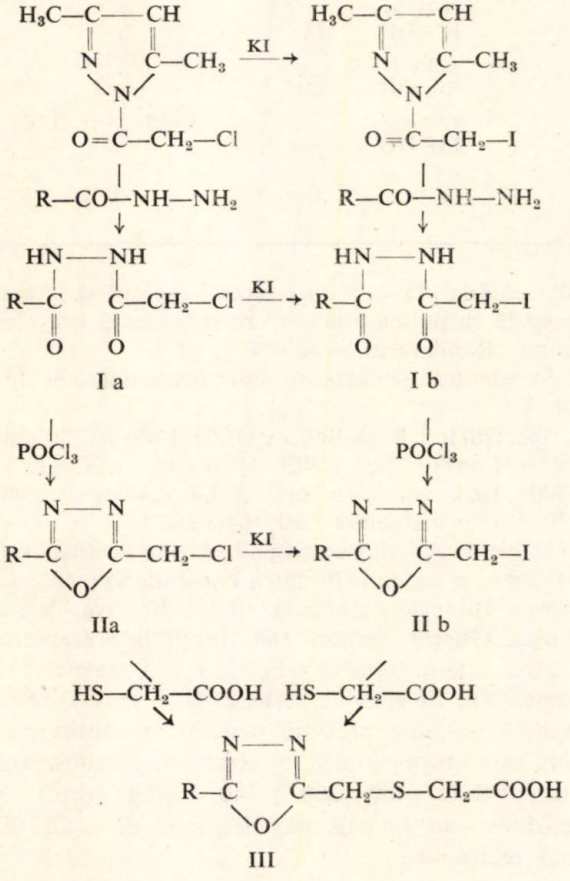
The author presents the synthesis of some acides with biological activity 2 R-1,3,4-oxadiazole-5-methylmercaptoacetic, through condensation 2-R-5-halomethyl—1,3,4-oxadiazoles with mercaptoacetic acid in the presence of potassium hydroxide in ethanol medium.

În cercetări anterioare [1, 2, 3] s-au studiat reactivitatea și mobilitatea halogenului din 2-R-5-clor(iod)metil -1,3,4-oxadiazoli față de unele amine secundare (morfolină, piperidină), urotropină, benzoat de sodiu etc.

În continuarea cercetărilor privind obținerea unor compuși cu activitate biologică, de tipul 2-R-5-R'-metil-1,3,4-oxadiazoli, pe baza mobilității halogenului, în această lucrare autorii s-au preocupat de sinteza unor acizi 2-R-1,3,4-oxadiazol-5-metilmercaptoacetici, prin condensarea 2-R-5-halometil-1,3,4-oxadiazolilor cu acidul mercaptoacetic, în prezența hidroxidului de potasiu în mediu de etanol (schema 1).

Schema 1

OBȚINEREA ACIZILOR 2-R-1,3,4-OXADIAZOL-5-METILMERCAPTO-ACETICI



2-R-5-clor(iod)metil-1,3,4-oxadiazolii necesari au fost sintetizați prin ciclizarea N-acil-N'-clor(iod) acetilhidrazinelor, preparate prin hidrazidoliza 1-clor (iod)acetil-3,5-dimetilpirazolilor.

Trebuie menționat faptul că iod-derivații au fost obținuți și prin condensarea clor-derivaților cu iodură de potasiu.

În cercetările efectuate se constată că atomul de clor(iod) din gruparea halometil a 2-R-5-clor(iod) metil-1,3,4-oxadiazolilor prezintă o mobilitate și o reactivitate corespunzătoare și în reacția cu acidul mercaptoacetic.

Partea experimentală

Prepararea N-acil-N'-clor(iod)acetilhidrazinelor (Ia, b) 0,01 mol hidrazidă și 1,7 g (0,01 mol) 1-clor-acetil-3,5-dimetilpirazol sau 2,64 g (0,01 mol) 1-iodacetil--3,5-dimetilpirazol [4] se dizolvă în circa 10 ml acid acetic glacial. Amestecul de reacție se lasă la temperatura camerei circa 2 ore, apoi se diluează cu 5 ml apă, iar substanța depusă se filtrează, se spală cu puțină apă și se recristalizează din solventul corespunzător. Randament 80—90%.

Observații: N-acil-N'-iodacetilhidrazinele (I b) au fost obținute și prin condensarea a 0,01 mol N-acil-N'-cloracetil-hidrazinelor (I a) cu 1,82 g (0,011 mol.) iodură de potasiu, la încălzire, cu circa 20 ml etanol, la reflux circa 1 h 30 min. Se filtrează la cald, filtratul se răcește și se diluează cu apă. Substanța depusă se filtrează și se recristalizează din solventul corespunzător. Randament = 90%.

Substanțele sintetizate sînt prezentate în tabelul 1.

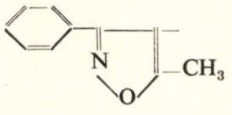
Spectrul în IR (KB_r): νNH: 3200 cm^{-1}; νCO: 1 600 — 1 630 cm^{-1} și 1 670 — 1 700 cm^{-1}.

Prepararea 2-R-5-clor(iod)metil-1,3,4-oxadiazolilor (IIa, b) lg compus I a sau b se încălzește la ușor reflux cu 10 ml oxiclorură de fosfor circa 10—20 min. Se îndepărtează excesul de oxiclorură de fosfor la presiune redusă, iar reziduul obținut se tratează cu gheață, substanța depusă se filtrează, se spală cu

Tabelul 1

N-ACIL-N'-CLOR(IOD) ACETILHIDRAZINE (I a, b)

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-X$$

Nr.	R	X	Formula brută, masa moleculară	p.t., °C. solvent recristalizare	N, %	
					calculat	determinat
1	C_6H_5-	Cl	$C_9H_9ClN_2O_2$ 212,63	165–7 Ac–OH (3)		
2	C_6H_5-	I	$C_9H_9IN_2O_2$ 304,08	198 Et–OH (3)		
3	$(o)Cl-C_6H_4-$	Cl	$C_9H_8Cl_2N_2O_2$ 247,07	177 Et–OH (3)		
4	$(o)Cl-C_6H_4-$	I	$C_9H_8ClIN_2O_2$ 338,53	228 Et–OH (3)		
5	$(m)Cl-C_6H_4-$	Cl	$C_9H_8Cl_2N_2O_2$ 247,07	153–5 Et–OH	11,33	11,20
6	$(p)Cl-C_6H_4-$	Cl	$C_9H_8Cl_2N_2O_2$ 247,07	189–90 Et–OH (3)		
7	$(p)Cl-C_6H_4-$	I	$C_9H_8ClIN_2O_2$ 338,53	202–4 Et–OH (3)		
8	$(o)NO_2-C_6H_4-$	Cl	$C_9H_8ClN_3O_4$ 257,63	188–90 Ac–OH	16,31	16,45
9	$(o)NO_2-C_6H_4-$	I	$C_9H_8IN_3O_4$ 349,08	238–40 Et–OH	12,03	12,20
10	$(m)NO_2-C_6H_4-$	Cl	$C_9H_8ClN_3O_4$ 257,63	179–81 Ac–OH	16,31	16,39
11	$(m)NO_2-C_6H_4-$	I	$C_9H_8IN_3O_4$ 349,08	187–90 Et–OH	12,03	12,00
12	$(p)NO_2-C_6H_4-$	Cl	$C_9H_8ClN_3O_4$ 257,63	207–9 Ac–OH (3)		
13	$(p)NO_2-C_6H_4-$	I	$C_9H_8IN_3O_4$ 349,08	240–42 Et–OH (3)		
14	$(p)MeO-C_6H_4-$	Cl	$C_{10}H_{11}ClN_2O_3$ 242,65	189–91 Et–OH (2)		
15	$(o)MeO-C_6H_4-$	I	$C_{10}H_{11}IN_2O_3$ 334,11	193–4 Et–OH (2)		
16		Cl	$C_{13}H_{12}ClN_3O_3$ 293,70	173–75 Et–OH	14,30	14,21

apă rece şi se recristalizează din puţin etanol. Randament = 80—90%.

Observaţii: 2-R-5-iodmetil-1,3,4-oxadiazolii (II b) au fost obţinuţi şi prin condensarea 2-R-5-clormetil-1,3,4-oxadiazolilor (II a) cu iodură de potasiu după metoda indicată pentru compuşii Ib. Randament = 70–80%.

Substanţele sintetizate sînt prezentate în tabelul 2.

Spectrul în I. R. (K Br): ν C=N endociclic: 1 540—1 570 cm^{-1}; ν C—O—C 1 000—1 030 cm^{-1}; ν inel 1,3,4-oxadiazol: 950 — 970 cm^{-1}.

Prepararea acizilor 2-R-1,3,4-oxadiazol-5-metilmercaptoacetici (III). La 0,92 g (0,01 mol) acid mercaptoacetic se adaugă 1,12 g (0,02 mol) hidroxid de potasiu, soluţie alcoolică titrată în prealabil, apoi 0,01 mol compus II a sau b. Amestecul de reacţie se menţine pe baia de apă la reflux timp de circa 30 min. Se răceşte şi se diluează cu apă pînă la dizolvarea precipitatului depus. Soluţia apoasă obţinută se răceşte pe gheaţă şi se tratează cu acid clorhidric 10% pînă la *p*H = 2. Precipitatul obţinut se filtrează, se spală cu puţină apă şi se recristalizează din etanol diluat. Randament = 40—90%.

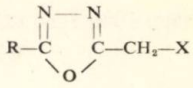
Substanţele sintetizate sînt prezentate în tabelul 3.

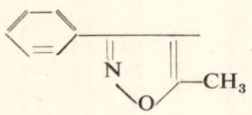
Spectrul în I.R. (KBr): ν COOH: 1700—1730 cm^{-1}; ν C=N endociclic: 1540—1570 cm^{-1}; ν C—O—C; 1000—1050 cm^{-1}; ν inel 1,3,4-oxadiazol: 940—970 cm^{-1}; ν tioeter: 620—640 cm^{-1}.

Unele dintre substanţele sintetizate au fost testate pentru a se vedea activitatea citostatică pe care o au asupra tumorilor animale: Erhlich, Oya, Walker, Jensen, Guerin, Sarcom 180. Inhibiţia prezentată de acestea este arătată în tabelele 4 şi 5; celelalte substanţe sînt în curs de testare. Se constată că substanţele studiate prezintă o activitate antitumorală care este proporţională cu concentraţia substanţelor administrate (400, 200 şi 40 mg/kg. corp.). Mai sensibile s-au dovedit ascitele, tumorile solide fiind mai rezistente.

Tabelul 2

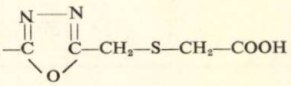
2—R—5-CLOR(IOD)METIL-1,3,4-OXADIAZOLI (IIa, b)

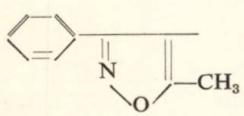


Nr.	R	X	Formula brută, masa moleculară	p.t., °C. Et—OH	N, % calculat	N, % determinat
1	C_6H_5-	Cl	$C_9H_7ClN_2O$ 194,61	114—15 (3)		
2	C_6H_5-	I	$C_9H_7IN_2O$ 286,07	112—13 (3)		
3	(*o*)Cl—C_6H_4-	Cl	$C_9H_6Cl_2N_2O$ 229,06	93—4 (3)		
4	(*o*)Cl—C_6H_4-	I	$C_9H_6ClIN_2O$ 320,51	84 (3)		
5	(*m*)Cl—C_6H_4-	Cl	$C_9H_6Cl_2N_2O$ 229,06	82—3	12,23	12,35
6	(*p*)Cl—C_6H_4-	Cl	$C_9H_6Cl_2N_2O$ 229,06	84—6 (3)		
7	(*p*)Cl—C_6H_4-	I	$C_9H_6ClIN_2O$ 320,51	144—5 (3)		
8	(*o*)NO_2—C_6H_4	Cl	$C_9H_6ClN_3O_3$ 239,61	65—8	17,53	17,45
9	(*o*)NO_2—C_6H_4-	I	$C_9H_6IN_3O_3$ 331,06	118—20	12,69	12,80
10	(*m*)NO_2—C_6H_4-	Cl	$C_9H_6ClN_3O_3$ 239,61	118	17,53	17,62
11	(*m*)NO_2—C_6H_4-	I	$C_9H_6IN_3O_3$ 331,06	152—5	12,69	12,92
12	(*p*)NO_2—C_6H_4-	Cl	$C_9H_6ClN_3O_3$ 239,61	133—5 (3)		
13	(*p*)NO_2—C_6H_4-	I	$C_9H_6IN_3O_3$ 331,06	144—5 (3)		
14	(*p*)MeO—C_6H_4-	Cl	$C_{10}H_9ClN_2O_2$ 224,64	95—6 (2)		
15	(*p*)MeO—C_6H_4-	I	$C_{10}H_9IN_2O_2$ 316,09	114—5 (2)		
16		Cl	$C_{13}H_{10}ClN_4O_2$ 275,69	88—90	15,24	15,09

Tabelul 3

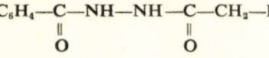
ACIZI 2-R-1,3,4-OXADIAZOL-5-METILMERCAPTOACETICI (III)



Nr.	R	Formula brută, masa moleculară	p.t., °C	Randament, %	N, % calculat	N, % determinat
1	C_6H_5-	$C_{11}H_{10}N_2O_3S$ 250,27	113—14	90	11,19	11,05
2	(*o*)Cl—C_6H_4-	$C_{11}H_9Cl\ N_2O_3S$ 284,71	135—38	80	9,83	9,90
3	(*m*)Cl—C_6H_4-	,,	130—32	43	9,83	9,75
4	(*p*)Cl—C_6H_4-	,,	160—62	81	9,83	9,93
5	(*o*)NO_2—C_6H_4-	$C_{11}H_9N_3O_5S$ 295,27	132—34	63	14,23	14,10
6	(*m*)NO_2—C_6H_4-	,,	160—63	86	14,23	14,27
7	(*p*)NO_2—C_6H_4-	,,	148—50	54	14,23	14,05
8	(*p*)MeO—C_6H_4-	$C_{12}H_{12}N_2O_4S$ 280,29	140—43	73	9,99	10,13
9		$C_{15}H_{13}N_3O_4S$ 331,34	115—17	68	12,67	12,50

Tabelul 4

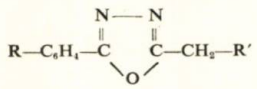
INHIBIŢIA PREZENTATĂ DE N—ACIL—N'—CLOR(IOD)ACETILHIDRAZINE. (%)



Nr.	R	R'	Erhlich			Oya			Walker			Jensen			Guerin			Sarcom 180		
			400	200	40	400	200	40	400	200	40	400	200	40	400	200	40	400	200	40
1	H—	Cl	48	39	30	42	31	25	37	31	25	33	25	19	30	21	17	30	20	15
3	(*o*)Cl	Cl	46	38	32	42	33	29	38	32	29	34	25	18	30	22	17	31	23	19
6	(*p*)Cl	Cl	40	33	29	36	27	21	33	30	22	30	24	19	28	21	16	29	20	14
8	(*o*)NO_2	Cl	56	44	36	51	45	32	45	38	29	41	30	22	40	29	19	39	30	18
10	(*m*)NO_2	Cl	50	38	30	46	31	22	43	35	26	40	32	23	39	31	22	40	29	21
12	(*p*)NO_2	Cl	42	28	19	40	31	23	31	23	17	30	19	12	27	18	10	28	20	14
14	(*p*)MeO	Cl	50	39	30	47	32	23	42	35	30	40	31	22	37	30	21	39	28	20
2	H—	I	65	58	49	60	50	42	52	43	39	50	41	33	47	43	32	45	40	31
4	(*o*)Cl	I	38	31	26	33	26	19	28	19	9	21	14	6	20	13	5	20	12	3
7	(*p*)Cl	I	44	39	30	40	32	25	38	30	23	32	20	14	30	18	12	32	23	16
9	(*o*)NO_2	I	40	26	19	35	28	20	32	24	19	29	20	15	25	16	10	27	19	20
11	(*m*)NO_2	I	43	29	20	40	21	15	36	30	22	33	25	19	31	27	18	30	21	16
13	(*p*)NO_2	I	52	43	32	50	40	35	46	39	32	43	37	28	41	33	21	39	30	23
15	(*p*)MeO	I	48	36	25	42	30	25	35	24	19	32	20	16	30	19	15	31	20	12

Tabelul 5

INHIBIŢIA PREZENTATĂ DE 2—R—FENIL—5—R'—METIL—1,3,4—OXADIAZOLI (%)



Nr.	R	R'	Erhlich			Oya			Walker			Jensen			Guerin			Sarcom 180		
			400	200	40	400	200	40	400	200	40	400	200	40	400	200	40	400	200	40
1	H	Cl	53	41	32	50	37	30	43	39	31	41	36	30	40	32	27	40	31	23
3	(*o*)Cl	Cl	45	38	27	40	35	29	34	26	19	31	23	12	27	20	14	28	19	10
6	(*p*)Cl	Cl	36	30	23	30	21	11	27	18	9	22	15	6	19	11	3	19	14	11
8	(*o*)NO_2	Cl	51	46	40	47	41	33	40	32	26	37	31	23	35	29	20	37	28	18
10	(*m*)NO_2	Cl	50	42	36	46	38	31	42	36	29	38	32	20	36	29	18	34	25	20
12	(*p*)NO_2	Cl	43	29	19	40	23	15	35	28	17	32	19	12	29	19	10	30	22	13
14	(*p*)MeO	Cl	49	35	30	43	30	22	40	35	28	37	30	25	33	26	19	35	26	20
2	H	I	45	36	29	43	32	26	40	32	28	36	27	18	32	21	15	30	19	20
4	(*o*)Cl	I	32	21	16	28	16	10	23	17	9	20	14	4	16	9	3	17	9	5
7	(*p*)Cl	I	40	28	21	33	29	22	29	20	12	25	17	10	22	14	8	21	12	9
9	(*o*)NO_2	I	40	25	20	33	21	19	19	5	0	17	6	0	19	7	0	21	12	3
11	(*m*)NO_2	I	29	19	12	24	16	12	15	6	0	15	3	0	14	2	0	15	2	0
13	(*p*)NO_2	I	35	21	16	32	20	15	19	7	0	18	5	0	19	0	0	17	7	0
15	(*p*)MeO	I	58	50	32	51	43	30	43	38	29	41	33	22	40	32	26	42	35	28

Concluzii

S-a sintetizat o serie de acizi 2-R-1,3,4 —oxadiazol —5 metil mercaptoacetici şi intermediari — N-acil-N' — clor (iod) acetilhidrazine şi 2-R-5-clor (iod) metil-1,3,4-oxadiazoli.

S-au stabilit condiţiile optime pentru obţinerea substanţelor sintetizate.

Compuşii obţinuţi au fost caracterizaţi prin analize elementare şi spectre în I R.

Unele dintre substanţele sintetizate au fost testate în privinţa activităţii citostatice faţă de tumori la animale, mai sensibile dovedindu-se ascitele, faţă de tumorile solide.

Bibliografie

1. Cojocaru, Z., Chindriş, E., Nistor, C., Rev. Chim., **25**, nr. 1, 1974, p. 9.
2. Cojocaru, Z., Szanthó, C., Nistor. C., Popescu, H., Nistor, V. Rev. Chim., **25**, nr. 4, 1974, p. 269.
3. Cojocaru, Z. Todoruţiu, C., Nistor, C., Tămaş, M., Deac, I., Farmacia, **XXI**, nr. 11, 1973, p. 679.
4. Cojocaru, Z., Bâcleşanu, C. Revista medicală (Tg. Mureş), **XVII**, nr. 3—4, 1971, p. 415.

* * *

ADRIAN VELNICERIU
GHEORGHE DINU

Capacitatea de sorbție a ingredienților pentru formularea uscată a pesticidelor*

D.C. 632. 95:541.123.8.9

The sorption capacity role of ingredients at the dry formulation of pesticides and the functioning of the respective plant has been scientifically proved. With a view to determining the sorption capacity a determination technique is described in the form of the gravimetric and volumetric sorption index and the experimental data for some mineral ingredients and tensioactive agents have also been described.

Substanțele chimice, biologic active, destinate combaterii insectelor dăunătoare, bolilor și buruienilor, din culturile agricole, necesită a fi formulate. Procesul respectiv, formularea, constă din adaosul, după anumite criterii, de diferiți ingredienți, în scopul obținerii de preparate pesticide avînd anumite proprietăți fizico-chimice cerute de condițiile de utilizare. Una dintre cele mai importante formulări este cea uscată, prin care se obțin pulberi de prăfuit și pulberi umectabile cu ajutorul proceselor fizice de amestecare-omogenizare și mărunțire. Aceste procese au loc în instalații complexe, fiind însoțite și de transportul pneumatic și curgerea liberă a materialelor.

În formularea uscată, cea mai importantă etapă o constituie obținerea concentratelor de pulberi, care constă în principiu din amestecarea produselor chimice biologic active sub formă tehnică (produs tehnic activ = PTA) cu diferiți ingredienți.

În cazul pulberilor de prăfuit cu un conținut de pînă la 10% PTA, concentratele de pulberi reprezintă o etapă intermediară, ce constă din combinarea proceselor fizice menționate, prin care se obțin amestecuri de PTA cu ingredienți minerali. Aceste concentrate, avînd concentrații de 20—50% PTA, se amestecă apoi cu ingredienți minerali, pentru a se obține pulberi de prăfuit.

Astfel de concentrate intervin și la formularea pesticidelor sub formă de granule conținînd 2—10% PTA, care se obțin prin aglomerare sau extrudere.

În cazul pulberilor concentrate cu un conținut de 50—75% PTA, concentratele de pulberi reprezintă etape intermediare sau finale. Astfel prin combinarea proceselor fizice menționate, se obțin amestecuri de PTA, ingredienți minerali și agenți tensioactivi de dispersie și umectare.

Din punctul de vedere al funcționării corespunzătoare a instalațiilor de formulare, pe lîngă obținerea unor caracteristici fizice care determină calitatea produselor, este necesar a se asigura și circulația normală a materialelor în utilajele componente de omogenizare și mărunțire, în utilajele de depozitare temporară și în traseele respective de legătură. Fluxul tehnologic de amestecare—omogenizare și mărunțire este în funcție atît de starea de agregare a produselor tehnic active, de mărimea punctului de topire—solidificare a acestora, cît și de natura ingredienților utilizați. Astfel, formularea produselor tehnic active (PTA) lichide sau avînd puncte de topire—solidificare scăzute (sub 90°C), însoțite și de aspectul ceros al acestora, reclamă utilizarea unor ingredienți avînd o sorbtivitate ridicată, pentru a asigura obținerea unei mase pulverulente lipsite de aglomerări și aderențe [1]. Aceste amestecuri trebuie să-și mențină caracterul de fluiditate și la tasare și temperaturi superioare valorii de 20—25°C, ce se pot produce în instalațiile de formulare, respectiv la depozitare [1, 2, 3].

Desigur, formularea pesticidelor implică și alte caracteristici fizico-chimice ale ingredienților, cum ar fi: compatibilitatea chimică cu produsele tehnic active, umiditatea, aciditatea superficială, capacitatea de schimb ionic, conținutul de metale grele extractibile, spectrul granulometric și altele [1, 4].

În această lucrare se fundamentează rolul capacității de sorbție, tehnica determinării ei sub forma indicelui de sorbție și se redau date experimentale pentru diferiți ingredienți folosiți la formularea uscată a pesticidelor.

1. Determinarea capacității de sorbție

Noțiunea de capacitate de sorbție în domeniul formulării pesticidelor provine de la constatarea că prin amestecarea unui ingredient mineral pulbere cu cantități crescînde de produs tehnic activ, lichid sau în soluție, se obține o masă care își pierde treptat caracterul de pulbere, devenind aglomerată și, în final, plastifiată. În cazul unui PTA solid, amestecat cu ingredienți, se formează o masă pulverulentă, care la stocare, în timp, se poate aglomera, fenomen ce

* Lucrarea reprezintă o parte din tema prezentată la cea de a 5-a Conferință republicană de chimie fizică generală și aplicată, București, 1 — 4 sept., 1976 cu titlul: „Contribuții la formularea pesticidelor sub formă de pulberi concentrate" A. Velniceriu, Gh. Dinu și I. M. Belcea.

se accentuează cu ridicarea temperaturii, fiind în funcţie de umiditate şi de mărimea punctului de topire sau de solidificare. Acest fenomen, însoţit şi de aderenţe la pereţii utilajelor poate avea loc în cursul proceselor de formulare, în urma ridicării temperaturii în diferite zone, datorită frecării între particule, frecării acestora cu pereţii aparaturii de formulare, pe trasee şi funcţionării elementelor de aparatură. Aceste fenomene sînt favorizate de umiditatea materialelor, de aportul de umiditate al aerului, de alimentarea instalaţiilor şi de aspectul fizic al materialelor, în special al produsului tehnic activ.

Pentru a dispune de o caracterizare unitară a ingredienţilor utilizaţi la formularea pesticidelor sub formă de pulberi, se fac referinţe la capacitatea de sorbţie, exprimată prin cantitatea gravimetrică sau volumetrică a unui lichid de referinţă, care poate fi preluat de 100 unităţi gravimetrice sau volumetrice de ingredient, pînă la atingerea stării de plasticitate [1, 4]. Capacitatea de sorbţie a pulberilor se utilizează şi în industria vopselelor, la caracterizarea pigmenţilor [5, 6, 7], fiind cunoscută sub denumirea de absorbţie sau indice de absorbţie ulei (STAS 7948/5 — 67), în domeniul polimerilor, sub denumirea de indice de absorbţie plastifiant dioctilftalat sau PTU (plasticezer take up) la PVC [8], (STAS 6641 — 74), în industria cauciucului, la caracterizarea negrului de fum, ca material de umplutură, ca indice de absorbţie dibutilftalat (STAS 4652/2 — 1971) şi în industria unor materiale adsorbante, cum ar fi bentonita (STAS 9484/8 — 74).

În domeniul pesticidelor s-a adoptat ca lichid de referinţă uleiul de in şi termenul de indice Gardner, asimilat din industria vopselelor, sau indice Gardner-Coleman [4].

Pentru un anumit material sub formă de pulbere, capacitatea de sorbţie este în funcţie de structura fizică a particulelor, fiind proporţională cu suprafaţa specifică şi porozitatea, precum şi cu spaţiile libere dintre particule, respectiv invers proporţională cu netezirea suprafeţelor acestora şi densitatea pulberii netasate. Prin micşorarea dimensiunii particulelor, capacitatea de sorbţie creşte sau descreşte în funcţie de modul cum predomină elementele de structură menţionate, în procesul de mărunţire adoptat [6]. De asemenea, capacitatea de sorbţie este invers proporţională cu conţinutul de umiditate [1, 6]. Cu siguranţă, şi aspectele rezultînd din interacţiunile particulă—particulă [9] trebuie să joace un rol important. La atingerea stării de plasticitate, spaţiile libere dintre particulele componente sînt umplute cu lichidul de referinţă [7]. În funcţie de structura fizică a particulelor şi de mărimea spaţiilor libere dintre acestea, la unele materiale avînd o granulaţie apreciabilă, nu este posibilă atingerea stării de plasticitate, şi deci determinarea capacităţii de sorbţie pe această cale. În cazul produselor tehnice active lichide sau în soluţie, referinţa va fi directă înlocuind uleiul de in [1]. În această lucrare se va adopta pentru indicele Hardner termenul de indice de sorbţie, deoarece, aşa cum rezultă din cele expuse, acesta reflectă, de fapt, ansamblul fenomenelor complexe de absorbţie, adsorbţie şi peliculare care au loc la amestecarea între faza lichidă şi faza solidă, pulbere.

Tehnica pentru determinarea capacităţii de sorbţie s-a dezvoltat independent în diferite ramuri industriale şi diferă prin detalii de execuţie, aparatură, lichid de referinţă şi mărimea probei luate în lucru, care simulează parţial fenomenele specifice şi aparatura ce intervin în prelucrarea la scară mare a materialelor respective.

Pentru determinarea indicelui de sorbţie al ingredienţilor pulbere la formularea pesticidelor, se propune o tehnică detaliată de lucru ce constă din amestecarea unei probe de circa 150—300 ml în vrac cu ulei de in sau produs tehnic activ lichid (sau în soluţie), pînă la atingerea stării de plasticitate reprezentînd gradul respectiv de saturare.

Cantitatea de probă trebuie să consume cel puţin 50 ml lichid de referinţă. Faţă de alte tehnici citate, aceasta diferă prin execuţie simplă, detalii şi cantitate mai mare de probă, deoarece indicele de sorbţie al ingredienţilor de formulare variază în limite largi de la valori 20 pînă la valori ce depăşesc 300 grame lichid de referinţă, la 100 grame pulbere.

O astfel de tehnică cu alte detalii de lucru, utilizată şi în industria vopselelor este caracteristică ca fiind de tip „prin amestecare" (rub — out) [4].

Într-un pahar de 400—600 ml prevăzut cu o spatulă, tarate în prealabil, se introduce o cantitate de pulbere netasată corespunzătoare la 150—300 ml şi cîntărită. Se adaugă porţiuni de 3—6 ml lichid de referinţă, de exemplu ulei de in, amestecînd intens. Pe măsura adaosului de lichid şi a omogenizării cu ajutorul spatulei, amestecul trece prin următoarele stadii: menţinerea prăfuirii, lipsă prăfuire, formare de aglomerări sfărîmicioase, aglomerări consistente şi formarea unei mase compacte şi continue reprezentînd stadiul final al plastifierii. În stadiul de formare consistentă a aglomerărilor, omogenizarea se va executa cu mare grijă, urmărind încorporarea în masă a lichidului de pe pereţii paharului cît şi a pulberii rămase neumectate, micşorînd corespunzător cantitatea de lichid cît şi ritmul de adăugare. În momentul cînd se apreciază că a fost atinsă starea de plasticitate, se cîntăreşte paharul cu spatula şi conţinutul respectiv şi se continuă omogenizarea şi adăugarea cu atenţie de lichid cît şi cîntărirea. Atunci cînd presînd spatula pe suprafaţa masei, aceasta separă lichid sau apar picături pe pereţii paharului, starea de plasticitate a fost depăşită. Prin diferitele cîntăriri intermediare se determină cantitatea optimă de lichid adăugată.

Notînd g_1 şi g_p, respectiv d_1 şi d_p cantităţile gravimetrice, respectiv densităţile lichidului de referinţă şi a pulberii în vrac (netasată) se obţine:
indicele de sorbţie gravimetric:

$$C = \frac{g_1}{g_p} \cdot 100 \text{ g lichid/100 g pulbere} \qquad (2.1)$$

indice de sorbţie volumetric:

$$c = \frac{g_1}{g_p} \cdot \frac{d_p}{d_1} \cdot 100 =$$

$$= C \frac{d_p}{d_1} \text{ ml lichid/100 ml pulbere}$$

Determinarea se repetă astfel ca două valori consecutive să nu difere cu $\pm$ 5% faţă de media lor arit-

Tabelul 1

INDICI DE SORBȚIE PENTRU PULBERI MINERALE ȘI SINTETICE

Nr. crt.	Denumirea	H_2O%*	Reziduu obținut la cernere umedă %, în funcție de diametrul sitei (mm) 0,063	0,071	d_p **	C	c	Granulație mm
1	Cretă măcinată Murfatlar, sort A, STAS 2706—71	0,7	0,3	0,12	0,682	23	16,9	—
2	Idem sort B	0,69	0,04	0,03	0,657	24	17,5	—
3	Carbonat de calciu rezidual din industria sodei	0,05	3,06	1,85	0,765	58	44,6	—
4	Caolin coloidal Harghita STAS 6820—73	0,4	0,18	0,007	0,467	65	33,0	—
5	Bentonită de turnătorie STAS 3624—74	0,3	7,78	6,66	0,488	58	30,7	—
6	Diatomită Adamclisi sort B (N.I.)	0,3	—	—	0,371	78	32,0	0,16—0,5
7	Idem	0,3	—	—	0,330	78	29,0	0,071—0,09
8	Talc STAS 1901—69	0,52	—	—	0,581	39	25,0	0,16—0,5
9	Idem	0,52	—	—	0,573	37	24,0	0,071—0,09
10	Produs experimental SiO_2 amorf	9,32	0	0	0,106	328	38,4	— —

* Prin aducere la greutate constantă la 105°C
** Prin determinare conform STAS 5875—58. (Materiale plastice — determinarea densității în grămadă a amestecurilor de formare ce pot curge prin pîlnie)

Tabelul 2

INDICI DE SORBȚIE PENTRU AGENȚI TENSIOACTIVI

Nr. crt.	Denumirea	H_2O%*	d_p **	C	c
1	Tip laurilsulfat de sodiu	2,44	0,329	78	26,4
2	Acvafil praf STAS 3476—62	2,84	0,464	86	44,3
3	Idem, uscat 105°C	0,08	0,456	84	41,8
4	Dispersil W S	7,85	0,514	41	21,7
5	Idem, uscat 105°C	0,74	0,590	38	24,0
6	Lignosulfonat de sodiu tip I STAS 7973—67	8,80	0,203	granulat — nu plastifiază	
7	Idem, uscat 70°C	0,32	0,230	granulat — nu plastifiază	
8	Idem, reatomizat	3,92	0,407	70	31,0
9	Arkopon hochkonz Hoechst	3,32	0,748	44	34,0
10	Dispergiermittel S.I. Hoechst	8,78	0,532	63	36,5
11	Borrespersse N — Borregaard	4,97	0,484	65	32,8

* Determinare Karl Fischer.
** Idem ca pentru tabelul 1.

metică. Deoarece indicele de sorbție variază în funcție de repartiția granulometrică a particulelor și cu umiditatea probei, valorile respective vor fi asociate cu aceste mărimi.

2. Date experimentale

Cu ajutorul tehnicii descrise în paragraful 1 s-au determinat indicii de sorbție gravimetric C și volumetric c — pentru diferiți ingredienți minerali de origine naturală și sintetică, caracterizați prin % H_2O, granulație și densitate în vrac d_p. Valorile obținute cu ulei de in (d_{l20} = 0,927) sînt redate în tabelul 1.

Din examinarea datelor din tabelul 1 se observă că indicele de sorbție gravimetric C variază, pentru exemplele date, în limite largi de la 23 la 328 în funcție de compoziția materialelor și proveniență. Unele date obținute după tehnica rub—out fără detalii de lucru, sînt redate în literatură [1]. Diferențele de valori pentru diferite granulații este nesemnificativă pentru indicele gravimetric C, observîndu-se diferențe pentru indicele volumetric c, care se corelează cu diferențele de densitate în vrac d_p.

Se menționează că pentru particule de dimensiuni diferite, indicele de sorbție este aditiv sau neaditiv pe clase de dimensiuni; neaditivitatea s-a observat la unii pigmenți [6] cu clase foarte diferite de dimensiuni, particulele mici intercalîndu-se între cele cu dimensiuni mari, reducînd spațiile libere dintre acestea.

Din punctul de vedere al alcătuirii recepturilor de formulare după criteriul gravimetric, ingredienții de formulare se clasifică după indicele C în ingredienți de diluare ($C < 50$) de suport ($C > 100$) și cu proprietăți intermediare ($50 < C < 100$).

Din punctul de vedere al funcționării instalațiilor de formulare și al dimensionării acestora, indicele de sorbție volumetric c, reflectă intuitiv mai bine parametrii proceselor ce au loc între volumele componente ale recepturilor de formulare.

În mod similar în tabelul 2 se redau valorile indicilor *C* și *c*, pentru o serie de agenți tensioactivi de dispersie și umectare.

Datele din tabelul 2 arată că agenții tensioactivi contribuie prin valorile indicilor de sorbție la capacitatea de sorbție a ingredienților minerali cu care se amestecă.

Contribuția respectivă este funcție de mărimea indicilor de sorbție și de proporția cantitativă în amestec a acestora.

3. Concluzii

În această lucrare: s-a fundamentat importanța și rolul capacității de sorbție a ingredienților minerali și a agenților tensioactivi în formularea uscată a pesticidelor; s-a redat o tehnică de determinare „prin amestecare" a capacității de sorbție a ingredienților de formulare prin determinarea indicelui de sorbție gravimetric sau volumetric.

De asemenea rezultă că în formularea pesticidelor sub formă de pulberi concentrate, trebuie avut în vedere nu numai valoarea indicilor de sorbție a componenților individuali ci și a diferitelor amestecuri parțiale ce intervin în procesul de formulare, pentru care criteriul densității și al indicilor de sorbție volumetrici au un rol determinant.

Bibliografie

1. Flanagan, J., Principles of pesticide formulation (UNIDO — Industrial Production and Formulation of Pesticides în Developing Countries, *I.* — General Principles and Formulation of Pesticides — United Nations 1972, p. 75—122).
2. * * * : Pesticide Dictionary, section C — p c 249. (Farm. Chemical Handbook — 1972).
3. * * * : Handbook of Aldrin, Dieldrin and Endrin formulation — Shell Chem. Corp. AGR. Chems. Division, ed. 2 iun., New York. p. 37.
4. Watkins, T. C., Norton, L. B., Handbook of Insecticides, Dust Diluents and Carrier — edit. Dorland Books, Caldwell, New Jersey, 1955, p. 31—34.
5. Gardner, H. A., Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colors — ed. 5. Institute of Paint and Varnish Research, 2201, New York Avenue, N. W. Washington, D. C., 1930 (loc. cit. 4. pag. 31.)
6. Klang, M., Rev. Chim. (Romania), nr. 2. 1954, p. 45.
7. Orban, N., Pigmenți anorganici pentru lacuri, vopsele și cerneluri. Ed. tehnică, București, 1974, p. 22—25.
8. Carleton, L. T., Mishuck, E., J. Appl. Polymer Sci. 8., 1964, p. 1 221—1 255.
9. Hiestand, N. E., J. Pharmaceutic Sciences, 55, nr. 12, p. 1 325—1 344.

* * *

recenzie

YALE L. MELTZER: Water Soluble Resins and Polymers Technology and Applications. **Rășini și polimeri solubili în apă.** Tehnologie și aplicații. Noyes Data Corporation Park Ridge, New Jersey London, England, 1976, 371 pag.

Autorul, cunoscut cercetător în domeniul chimiei macromoleculare respectiv domeniul modern al polimerilor solubili în apă cu vaste aplicații tehnice, prezintă în lucrare principalele linii directoare ale proceselor moderne de obținere a acestui tip de polimeri precum și aplicațiile cele mai frecvente în tehnica actuală. Ediția de față reprezintă nu numai o completare a lucrării aceluiași autor apărută în anul 1972, ci și o dezvoltare a claselor respective de polimeri în viziunea modernă a chimiei polimerilor solubili în apă pe plan mondial.

Lucrarea se adresează în special institutelor cu profil de cercetare științifică pe ramură, cuprinzînd o amplă descriere detaliată a tuturor proceselor și metodelor de obținere actuale și a materiilor prime, a solvenților, reactivilor și catalizatorilor uzitați în acest scop. De asemenea se precizează că informațiile cuprinse în această lucrare au la bază date de specialitate indicate în brevetele S.U.A. între anii 1966—1976.

De o semnificație deosebită este dublul rol pe care îl prezintă și anume: pe de o parte poate servi ca ghid de brevete datorită surplusului de informații tehnice detaliate pe care le cuprinde din acest domeniu, iar pe de altă parte indică progresele și orientarea metodelor și a proceselor moderne de obținere a polimerilor și rășinilor solubile în apă descrise în brevetele S.U.A.

În baza acestora, autorul și-a propus să rezolve din punct de vedere tehnic un număr de soluții practice care deschid noi orizonturi cercetării și dezvoltării. Conținutul cărții este un index pe subiecte cuprinzînd grupe de polimeri solubili în apă cu aplicațiile lor principale în tehnica modernă. În introducere se prezintă o privire de ansamblu asupra situației pieței mondiale a produșilor respectivi, terminologia folosită, precum și domeniile de utilizare. Se precizează în continuare că datorită dezvoltării impetuoase a materialelor sintetice eforturile cercetării s-au îndreptat asupra amidonului și a rășinilor naturale pentru a dezvolta produși modificați și derivații acestora. Materialele sintetice au servit însă la extinderea în general a rășinilor și a polimerilor solubili în apă marcată prin dezvoltare și noi aplicații.

Grupele de polimeri descrise sînt grupate astfel: eterii celulozei, polimerii acidului acrilic și metacrilic, polimerii acrilamidei, rășinile poliamidice, polivinilpirolidina și derivații înrudiți, polietileniminele, amidonul, amidonul modificat și produsele din amidon, rășini naturale, polimerii anorganici ai oxidului de staniu, polietilenoxidul și derivații acestora.

Un capitol important în care se tratează pe scurt și situația sa pe piața mondială este acela al polivinilalcoolului. Prin aplicațiile sale importante în domeniul adezivilor, al emulgatorilor, al filmelor, al hîrtiei acoperite și al textilelor PVA este un produs foarte solicitat pe piața internațională.

Se dau date referitoare la producția și vînzările de PVA între anii 1966—1973 precum și o prognoză a consumului între anii 1972—1977.

Se menționează de asemenea marii producători de PVA: Du Pont Monsanto (S.U.A.), Denki Kagaku Kogyo K. K, Kuraray Co. (Japonia). Date conjuncturale și anume cele cu privire la import, export și producție pe plan mondial sînt cuprinse în capitolele de eteri ai celulozei ai rășinilor naturale și cel al acizilor acrilici și metacrilici.

O atenție deosebită se acordă capitolului referitor la acizii acrilici dat fiind marea aplicabilitate a acestora pe scară industrială în compoziții de acoperire în industria de lacuri și vopsele.

Metodele de analiză a polimerilor descrise în lucrarea de față sînt: cromatografia, spectrofotometria și spectrometria, potrivit cu cerințele tehnicii de control la nivel mondial. Prin caracterul său descriptiv și aprofundat pe care îl prezintă volumul de față cercetătorii din domeniul polimerilor solubili în apă respectiv cel al polielectroliților vor putea să facă un pas înainte datorită amplelor informații tehnice — științifice pe care le aduce autorul în publicația sa. Sistematizarea pe grupe de polimeri, iar în interiorul acestora descrierea riguroasă a proceselor de obținere cu întreg arsenalul necesar: materii prime, solvenți, catalizatori, domenii de utilizare, metode de control, fac ca lucrarea să fie urmărită ușor și să-și găsească utilitate în rîndul specialiștilor din domeniul respectiv.

Lucrarea «Rășini și polimerii solubili în apă» reprezintă un progres net în cercetarea și dezvoltarea chimiei macromoleculare.

STANA STAN

FLOREA OPREA
IOSIF NAGY
NAYAR DHANANJAYAN
LILIANA TALOI

Cercetări experimentale privind recuperarea cuprului prin metoda de extracție lichid-lichid

D.C. 66.061.52:546.56

Some experiments concerning the extraction of copper from chloride solution in different condition are presented. The extraction properties of some liquid ion exchanger (naphtenic acids, the bi(2-etylhexyl) phosphoric, tri-n-buthylphosphate) acids have been studied at the extraction of the mono- and bivalent copper from chloride solution. The optimum extraction condition have been established by varying the acidity of solutions, the concentrations of the copper in solutions, the extragent proposal in the organic phase and by studying the effect of NaOH addition during extraction.

Creșterea interesului pentru combaterea poluării mediului înconjurător a făcut ca metodelor de recuperare a cuprului din concentrate de minerale sulfurice prin tehnologii hidrometalurgice să li se acorde o mare atenție. Este cunoscut faptul că prin leșierea directă a concentratelor de cupru cu o soluție de clorură ferică se extrag 94% din cuprul prezent în concentrat, sub formă de clorură cuproasă, și aproximativ 70% din sulf, sub formă de sulf elementar.

În timp ce sulful elementar poate fi ușor recuperat prin dizolvarea în tricloretilenă, recuperarea cuprului din soluțiile clorhidrice, printr-o metodă economică în care se găsește o cantitate apreciabilă de clorură feroasă, constituie încă una dintre cele mai mari probleme ale procesului de leșiere directă a concentratelor sulfuroase de cupru.

Cementarea cuprului din soluții clorhidrice, în prezența $FeCl_3$ cu burete de fier mărește conținutul de fier în soluție, iar electroliza în celulă cu diafragmă cu anozi insolubili pentru recuperarea cuprului necesită numai soluții pure, pentru depunerea acestuia și oxidarea ionilor feroși la ferici, în camera anodică.

Pentru înlăturarea neajunsurilor, în această lucrare se studiază condițiile de recuperare a cuprului din soluții de cloruri cuprice prin metodele extracției cu solvenți.

1. Condiții experimentale

S-au utilizat pîlnii de separare pentru contactarea soluției de clorură cuprică cu solventul organic. Amestecul celor două faze s-a agitat timp de 5 min (timp necesar pentru atingerea echilibrului de reacție), iar ulterior a fost lăsat să decanteze normal (separarea făcîndu-se prin diferența greutăților specifice) timp de 10 min. În cele mai multe cazuri, separarea a fost vizibilă în acest timp. Faza apoasă a fost colectată din pîlnia de separare și analizată din punctul de vedere al conținutului de cupru, pe cale electrogravimetrică (prin electroliză la un electrolizor chimic).

Coeficientul de distribuție a fost calculat pe baza raportului: metal în faza organică/metal în faza apoasă.

În cercetările preliminare s-a utilizat clorură cuproasă, cu următoarea compoziție:

CuCl	min. 97%
Componenți insolubili în acizi	0,01%
Sulfat	0,2%
Fe^{3+}	0,002%
Sulfați alcalini și alcalino-pămîntoși	0,15%
As	0,001%

În timpul preparării soluției de clorură cuproasă de diferite aciditați, culoarea acesteia se schimbă de la albastru la verde, din cauza formării ionilor complecși. Rezultatele experimentale au infirmat posibilitatea extracției cuprului monovalent.

În cercetările ulterioare s-au utilizat soluții de clorură cuprică. Hidroxidul cupric s-a precipitat din soluția de sulfat cupric și apoi s-a dizolvat în HCl. În toate cazurile au fost utilizați 20 ml soluție, care s-au contactat cu o cantitate egală de solvent organic. Faza organică a fost constituită din 10 ml acid naftenic dizolvat în 10 ml petrol.

2. Rezultatele experimentale și interpretarea lor

Inițial, ca solvent organic s-a încercat acidul di-2-etilhexilfosforic ($C_{16}H_{35}O_4P_7$) (M_{mol} = 322,43, Serva Heidelberg), dar practic nu a avut loc nici o extracție a cuprului din soluția de clorură cuproasă care ar avea concentrația de 5 g/l cupru și aciditatea între 0,5 și 2 N. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 1.

Alt solvent încercat a fost tri-*n*-butilfosfatul, care a fost contactat cu o soluție cu aceeași concentrație de cupru și aceeași aciditate; de asemenea nu a avut loc nici o extracție, după cum se poate constata din tabelul 1.

Rezultatele obținute cu acidul naftenic ca solvent organic și soluția de clorură cuproasă cu 5 g/l Cu, la concentrații variate de HCl, sînt prezentate în tabelul 2. Se poate constata clar că, la scăderea concentrației de acid în soluție, extracția cuprului în faza organică crește. Totuși, coeficientul de distribuție maxim a fost de numai 0,107 (aproximativ 10% recuperare) la 0,325 N HCl.

Tabelul 1

RECUPERAREA CUPRULUI DIN SOLUȚIE DE CuCl PRIN EXTRACȚIE CU ACID di-2-ETILHEXILFOSFORIC ȘI tri-*n*-BUTILFOSFAT

Concentrația Cu în soluție 5 g/l
Volum de soluție utilizat 20 ml
Volum de solvent organic 20 ml

Solvent oganic	Aciditatea soluției (normalitatea HCl), N	Greutatea cuprului în F.O., g	Greutatea cuprului în F.A., g	Coeficient de distribuție
Acid di-2-etilhexilfosforic	0,325	0,0	0,1	0,0
	0,5	0,0025	0,0975	0,0256
	1	0,0	0,1	0,0
	2	0,0	0,1	0,0
Tri-*n*-butilfosfat	1	0,0	0,1	0,0
	2	0,0	0,1	0,0

F.O. – faza organică
F.A. – faza apoasă

Tabelul 2

RECUPERAREA CUPRULUI DIN SOLUȚIE DE CuCl CU ACID NAFTENIC, LA DIFERITE ACIDITĂȚI

Concentrația Cu în soluție 5 g/l
Volum de soluție utilizat 20 ml
Volum de acid naftenic, 10 ml
Volum de petrol, 10 ml

Aciditatea soluției, N	Greutatea Cu în F.O., g	Greutatea Cu în F.A., g	Coeficient de distribuție	Concentrația Cu în F.O., g/l	Concentrația Cu în F.A., g/l
0,325	0,0097	0,0903	0,107	0,483	4,515
0,5	0,0045	0,0925	0,071	0,377	4,625
1	0,006	0,094	0,064	0,300	4,7
2	0,0073	0,0927	0,0787	0,365	4,635
3	0,0054	0,0946	0,057	0,270	4,73
4	0,006	0,094	0,064	0,300	4,7

Tabelul 3

RECUPERAREA CUPRULUI DIN SOLUȚIE DE CuCl CU ACID NAFTENIC, LA DIFERITE CONCENTRAȚII DE CUPRU

Aciditatea soluției 0,588 N HCl
Volum de soluție utilizat 20 ml
Volum de acid naftenic, 10 ml
Volum de petrol, 10 ml

Concentrația Cu în soluție, g/l	Greutatea Cu în F.O., g	Greutatea Cu în F.A., g	Coeficient de distribuție	Concentrația Cu în F.O., g/l	Concentrația Cu în F.A., g/l
1	0,001	0,019	0,053	0,05	0,95
3	0,0009	0,0591	0,0072	0,045	2,955
7	0,001	0,139	0,0072	0,05	6,95
10	0,002	0,198	0,0101	0,1	0,9
16	0,0024	0,2976	0,0081	0,12	14,88
17	0,0052	0,3356	0,0155	0,26	16,78

Tabelul 3 prezintă rezultatele experiențelor făcute la concentrații diferite de cupru și la concentrația HCl de 0,588 N. După cum se constată, rezultatele nu sînt concludente din cauza trecerii cuprului monovalent în cupru bivalent și formarea, în aceste cazuri, a ionilor complecși cu clorul. Totuși, coeficientul de distribuție pentru soluția de clorură cuproasă la 0,588 N HCl crește spre 0,1—0,2.

Deoarece datele obținute cu soluția de clorură cuproasă nu au fost convingătoare și reproductibile, din cauza formării ionilor complecși și parțial a ionilor cuprici, s-a trecut la experimentarea unor soluții de clorură cuprică. Extracția din soluțiile de clorură cuprică a fost, de asemenea, mică la *p*H de ordinul 0,5—3. Cînd s-a utilizat NaOH pentru a crește *p*H-ul, s-a remarcat o bună extracție a cupru-

lui în faza organică. O mai bună extracție obținută la adăugarea NaOH se poate datora valorilor mai ridicate ale *p*H pînă la *p*H de hidroliză a Cu^{2+}, cînd se formează naftenat de sodiu și, deci, cuprul este extras ca naftenat de cupru în faza organică.

Tabelul 4 prezintă efectul adăugării de NaOH (2 N) asupra extracției cuprului în faza organică. Se poate constata că odată cu creșterea cantității de NaOH, cînd *p*H-ul fazei apoase după extracție este de peste 6,5, aproape tot cuprul este extras de faza organică.

În calculul coeficientului de distribuție, s-a ținut cont de creșterea volumului de soluție după adaosul de NaOH.

Tabelul 4

EFECTUL ADĂUGĂRII DE NaOH 2 N ASUPRA EXTRACȚIEI CUPRULUI CU ACID NAFTENIC

Concentrația Cu în soluția de $CuCl_2$, 0,5 g/l
*p*H-ul inițial al soluției de $CuCl_2$ 1
Volum de soluție utilizat, 20 ml
Volum de acid naftenic, 10 ml
Volum de petrol, 10 ml

Volum de NaOH(2 N) adăugat, ml	*p*H F.A. după extracție	Extracția Cu, %	Coeficientul de distribuție
2	3,35	0	—
3	3,4	36,3	0,57
4	3,45	71,5	2,43
4,5	4,75	92,78	12,8
5	6,5	99,8	431
6	6,8	100	—

Efectul variației concentrației de acid naftenic din faza organică asupra extracției cuprului este prezentat în tabelul 5. Se poate constata că la cantități de peste aproximativ 7,5 ml, nu se remarcă nici o îmbunătățire a extracției. Astfel, se poate conchide că o cantitate de aproximativ 37,5% acid naftenic este suficientă în solventul organic pentru a extrage maximum de cupru posibil la valoarea *p*H-ului obținut după extracție. Recuperarea de 70% a crescut pînă la 100% prin adăugarea unei cantități mai mari de NaOH, astfel încît *p*H-ul fazei apoase după extracție să fie 6,5 sau mai mare.

Tabelul 5

EFECTUL VARIAȚIEI CANTITĂȚII DE ACID NAFTENIC ASUPRA EXTRACȚIEI CUPRULUI

Concentrația Cu în soluția de $CuCl_2$, 9,96 g/l
*p*H-ul inițial al soluției, 0,9
Volum de soluție utilizat, 20 ml
Volum de acid naftenic + petrol, 20 ml
Volum de NaOH (2 N), 6 ml

Volum de acid naftenic, ml	Volum de petrol, ml	*p*H F.A. după extracție	Extracția Cu %	Coeficientul de distribuție
2,5	17,5	4	70,55	2,39
5	15	2,5	67,4	2,065
7,5	12,5	3,75	70,2	2,36
10	10	3,85	70,2	2,36

Tabelul 6 prezintă influența concentrației cuprului din soluția de clorură cuprică asupra extracției în fază organică. Se constată că, în condițiile unor soluții diluate, concentrația cuprului nu are aparent nici o influență, *p*H-ul inițial al fazei apoase a fost 2, iar adaosul de 4 ml NaOH 2 N în timpul extracției a făcut să crească *p*H-ul la 9, cînd tot cuprul din faza apoasă a fost extras în faza organică.

Tabelul 6

EFECTUL CONCENTRAȚIEI CUPRULUI ÎN SOLUȚIA DE $CuCl_2$ ASUPRA EXTRACȚIEI Cu

Volum de soluție utilizat, 20 ml
*p*H-ul soluției de $CuCl_2$, 2
Volum de acid naftenic, 7,5 ml
Volum de petrol, 12,5 ml
Volum de NaOH (2 N), 4 ml

Concentrația Cu în soluție de $CuCl_2$, g/l	*p*H F.A. după extracție	Randamentul extracției Cu în F.O.
1,04	9,1	100
2,12	9,05	100
5,92	9,0	99,3
7,70	9,0	98,6
10,54	8,9	96,92
11,16	8,9	99,6

3. Concluzii

Acidul naftenic singur în petrol nu extrage o cantitate semnificativă de cupru în fază organică cînd *p*H-ul fazei apoase este 3 sau sub 3. Prin adaosul de NaOH amestecului de acid naftenic și petrol și soluție de $CuCl_2$, practic tot cuprul din faza apoasă poate fi extras în fază organică.

Adaosul optim de NaOH pentru o extracție completă a cuprului este cantitatea necesară pentru a se obține valoarea *p*H-ului de 6,5 în faza apoasă după extracție. 37,5% acid naftenic (concentrație) în petrol sînt, de asemenea, suficiente pentru extracția integrală a cuprului din faza apoasă.

Extracția cuprului monovalent cu acid naftenic și cu adaos de NaOH nu a constituit obiectul studiilor efectuate.

Eluția cuprului din faza organică se poate face cu succes prin adaos de HCl.

Bibliografie

1. Blako, Jr., C. A. Baes, Jr., C. F. și Brown, K. B. Ind. Eng Chem., **50**, nr. 12, 1958, p. 1763.
2. Láskorin, N. B. și Smirnov V. F.J. prikl. himii, **10**, 1960, p. 2178—2179.
3. Zefirova, A. P. Extracții, Gosatomizdat, Moscova, I, 1962, p. 171—176
4. Kosolopoff, G. M. Organo Phosphorous Compounds, John Wiley New York, 1950.
5. Bass, C. F. Zingaro, R. A., Coleman, C. E. J. Phys. Chem., **62**, 2, 1958, p. 129.
6. Buther, T. A., Ketchen, E. E. Ind. Eng. Chem., **53**, 8, 1961, p. 651—654.
7. * * * Graw-Hill, Mc. Encyclopedia of Science and Technology, **10**, New -York, 1960.
8. Fletcher, A. W., Hester, K. D. Trans. Soc. Mining Eng. AIME, 1964, 229, 3, p. 283—291.
9. Fetcher, A. W., Willson, J. C. Bull. Ins. Min. Metals, 561, nr. 3, 1961, p. 355—366.

▲ ▲ ▲

EMIL ŞANDRU
FLOREA CHIRIAC

Transferul de căldură la vaporizarea amoniacului în curgere prin conducte orizontale în condiţiile unor titluri mici ale vaporilor

D.C. 536.423.16:536. 24:661.53

Ammonia is one of the work agents having a large utility in the refrigeration plants as well as in several technological processes, due to its high thermal performances and lower price. There are not many data regarding ammonia boiling heat transfer. This paper aims at studying ammonia heat transfer flowing through horizontal ducts, in the nucleate boiling region, for temperatures close to 0°C; the process is frequently met at the inlet end of an evaporator when the qualities are quite small. The frame of the problem is presented, and some of the main heat transfer correlations in this field are reviewed. The comparative analysis of these correlations, used for ammonia, points out rather high deviations which justify the necessity of the present study. An experimental plant was used to establish the heat transfer coefficient in the range of heat fluxes between 7000 and 25000 W/m^2, and mass fluxes of 200 to 600 kg/sm^2. The test results are well correlated with Rohsenow's equation where we established the coefficient and the exponents which are dependent on liquid — surface combinations. A simple correlation was suggested to estimate the heat transfer coefficient as a function of both heat and mass fluxes, in the range of −5°C... +5°C.

Amoniacul este un agent de lucru frecvent utilizat în procesele de transfer de căldură din instalaţiile frigorifice, precum şi în diferite instalaţii tehnologice. Acesta este unul dintre agenţii cu performanţe frigorifice ridicate, avînd totodată o căldură latentă de vaporizare mare, fiind astfel capabil să asigure o rată ridicată a transferului de căldură în aparatele de schimb de căldură. Cu toate acestea, în prezent sînt cunoscute puţine date privind calculul termic al vaporizatoarelor cu amoniac. În această lucrare autorii îşi propun să aducă o contribuţie în acest sens, urmărind corelarea mărimilor caracteristice transferului de căldură la vaporizare în domeniul titlurilor mici ale vaporilor, în cazul curgerii forţate prin conducte orizontale.

Vaporizarea lichidelor la curgerea acestora prin conducte este un proces complex, fiind influenţat de o multitudine de factori, ce diferă faţă de cel al vaporizării în spaţii largi. Numai în acest ultim caz

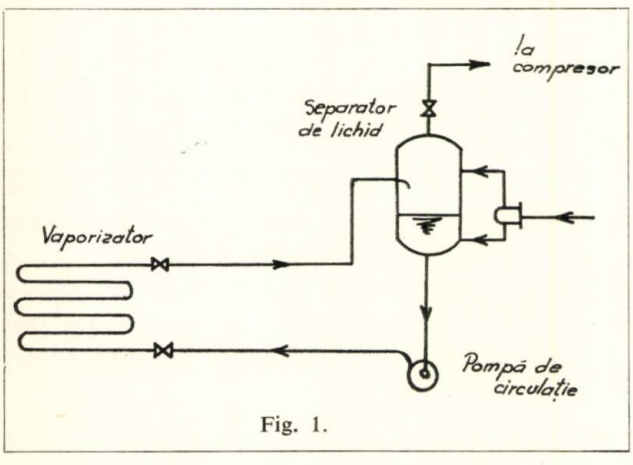


Fig. 1.

sînt cunoscute peste 30 de variabile, aflate în mare parte în interacţiune reciprocă, iar analiza dimensională a pus în evidenţă numeroase criterii ce descriu fenomenul. Imposibilitatea evidenţierii unei relaţii cu caracter general şi influenţa substanţială a proprietăţilor fizice şi termodinamice reclamă, mai mult decît oriunde în transferul de căldură, metode de investigaţie experimentală.

Este în general acceptată existenţa a trei regimuri, distincte din punct de vedere termohidrodinamic, privind transferul de căldură la vaporizare în curgere:

— regiunea iniţierii procesului de vaporizare şi dezvoltării „fierberii globulare", în care mecanismul transferului de căldură este în mare parte guvernat de legile fierberii globulare în spaţii largi;

— regiunea „convectivă", unde transferul de căldură este dominat de parametrii curgerii amestecului bifazic, fierberea globulară fiind suprimată, vaporizarea avînd loc la interfaţa lichid—vapori;

— regiunea „deficitului de lichid", în cadrul căreia faza de vapori vine în contact cu o parte importantă a suprafeţei de schimb de căldură, ceea ce duce la o reducere a coeficientului de transfer termic care tinde către valori proprii vaporilor.

Materialul prezentat îşi propune să studieze transferul de căldură în cadrul primei regiuni, cînd titlul vaporilor are valori reduse care nu depăşesc, în general, cîteva procente. Fenomenul este întîlnit pe o primă porţiune a unui vaporizator, care în cazul amoniacului poate reprezenta o bună parte din suprafaţa de schimb de căldură, datorită căldurii latente de vaporizare mari, deci posibilităţi de a prelua sarcini termice ridicate la variaţii relativ scăzute ale titlului. În figura 1 este reprezentat circuitul vaporizator — separator de lichid al unei instalaţii cu pompă de

circulație, care se utilizează din ce în ce mai frecvent, îndeosebi în instalațiile mari, datorită avantajelor pe care le prezintă: reducerea pierderilor de sarcină ale agentului frigorific în circuitul principal, sporirea coeficientului de transfer de căldură și a posibilităților de reglare a temperaturii în spațiile răcite. În acest fel în vaporizator intră lichid saturat, care vaporizează trecînd succesiv prin regiunea fierberii globulare și cea convectivă, amestecul bifazic reîntorcîndu-se în separatorul de lichid.

Considerații teoretice

În situația fierberii globulare însoțită de curgerea lichidului, transferul de căldură este atribuit diferitelor mecanisme [2]:

a) transferul de căldură prin convecția forțată a fazei lichide în curgere printre globulele de vapori atașate suprafeței încălzitoare;

b) transferul de căldură rezultat în urma mecanismului vaporizării lichidului din microstratul atașat suprafeței de schimb de căldură, la baza globulei, și condensarea corespunzătoare în partea sa superioară, atîta timp cît globula rămîne pe suprafață;

c) transferul de căldură lichid—vapori în timpul detașării globulei;

d) transferul de căldură prin căldura latentă transportată de către globulele detașate.

Aceste mecanisme se acționează diferit, primele două avînd o pondere importantă la începutul procesului, iar ultimele, în cazul fierberii integral dezvoltate, ceea ce duce la identificarea a trei regimuri distincte, care se dezvoltă în funcție de supraîncălzirea peretelui ($T_p - T_s = \Delta T_s$), la presiune constantă:

— la o supraîncălzire redusă, transferul de căldură este guvernat de legile convecției forțate ordinare ($\dot{q} \sim w^{0,8}$);

— crescînd supraîncălzirea, există condițiile formării și creșterii globulelor, transferul de căldură fiind determinat de efectele combinate ale acestora. Aceste prime două regiuni fac obiectul fierberii globulare parțiale;

— în final, fierberea este integral dezvoltată, iar efectul convecției forțate dispare, transferul de căldură putînd fi exprimat printr-o relație de forma:

$$\dot{q} \sim (T_p - T_s)^n \qquad (1)$$

Această dependență este ilustrată în diagrama $\log \dot{q} - \log \Delta T_s$ (fig. 2) în care, de asemenea, este pus în evidență efectul subrăcirii lichidului ce duce la o intensificare a transferului de căldură prin aportul convecției libere. Apare evident faptul că în curgerea forțată a amestecului bifazic lichid—vapori sistemul este capabil de fluxuri termice mult mai ridicate decît în cazul fierberii lichidului staționar și că vaporizarea la convecția forțată nu poate fi considerată o extrapolare a celei în spații largi. Curbele corespunzătoare convecției forțate la fierbere tind către o asimptotă, indiferent de viteza sau gradul de subrăcire. Rezultă că, cel puțin pentru valori moderate ale acestor variabile, efectul lor ar putea să fie neglijabil în domeniul fierberii integral dezvoltate.

Tranziția între domeniile fierberii globulare parțiale și a celei deplin dezvoltate a constituit obiectul diferitelor lucrări, existînd în prezent numeroase criterii pentru localizarea acestor granițe.

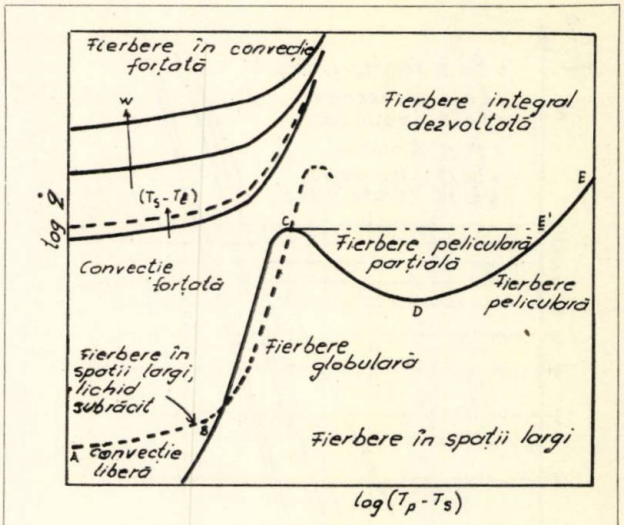


Fig. 2.

După cum a fost subliniat, nu este posibil de pus în evidență o relație generală în domeniul fierberii complet dezvoltate, datorită numărului mare de variabile diferite de la fluid la fluid și interacțiunilor necunoscute dintre ele. Cu toate acestea, în literatura aferentă acestui capitol al transferului de căldură există numeroase relații de calcul care, în general, au o valabilitate locală pentru un anumit fluid și un anumit domeniu delimitat în cadrul procesului. Aceste relații pot fi separate în două mari categorii: unele care nu țin seamă de influența stării suprafeței de transfer de căldură, iar celelalte care iau în considerare această influență. Cîteva relații din fiecare categorie sînt citate și utilizate mai mult în tehnică, datorită suportului lor teoretic și verificării experimentale pe mai multe lichide, precum și în domenii suficient de largi de variație a parametrilor. Una dintre primele relații care au la bază un model fizic pentru mecanismul transferului de căldură este cea propusă de Forster și Greif [2]. Stabilind prin considerații fizice parametrii și criteriile adimensionale ce descriu fenomenul, determinînd experimental constantele, autorii au propus relația:

$$\dot{q} = 1{,}2 \cdot 10^{-3} \frac{a c_p \varrho T_s}{h \varrho_v \sigma^{1/2}} \left(\frac{c_p T_s a^{1/2}}{h^2 \varrho_v^2} \right)^{1/4} \left(\frac{\varrho}{\mu} \right)^{5/8} Pr^{1/3} \Delta p^2 \qquad (2)$$

Particularitatea ecuației o constituie exprimarea fluxului de căldură în termenii diferenței Δp. Aceasta duce la o dependență $\dot{q} \sim \Delta T^n$ cu exponentul n variabil în funcție de presiunea corespunzătoare stării de saturație. Utilizarea teoriei analizei dimensionale în procesul complex al fierberii lichidelor, duce la reducerea numărului variabilelor ce descriu fenomenul, dependența dintre criteriile caracteristice rezultînd în urma studiului experimental. Rohsenow [7] consideră că în procesul fierberii globulare nete mecanismul schimbului vapori—lichid joacă rolul dominant în transferul de căldură, privind agitația datorată desprinderii globulelor, comparativ cu convecția forțată monofazică în regim turbulent. Se admite astfel că mișcarea de „pompare" a lichidului în substratul de pe suprafața încălzitoare, ca urmare a detașării globu-

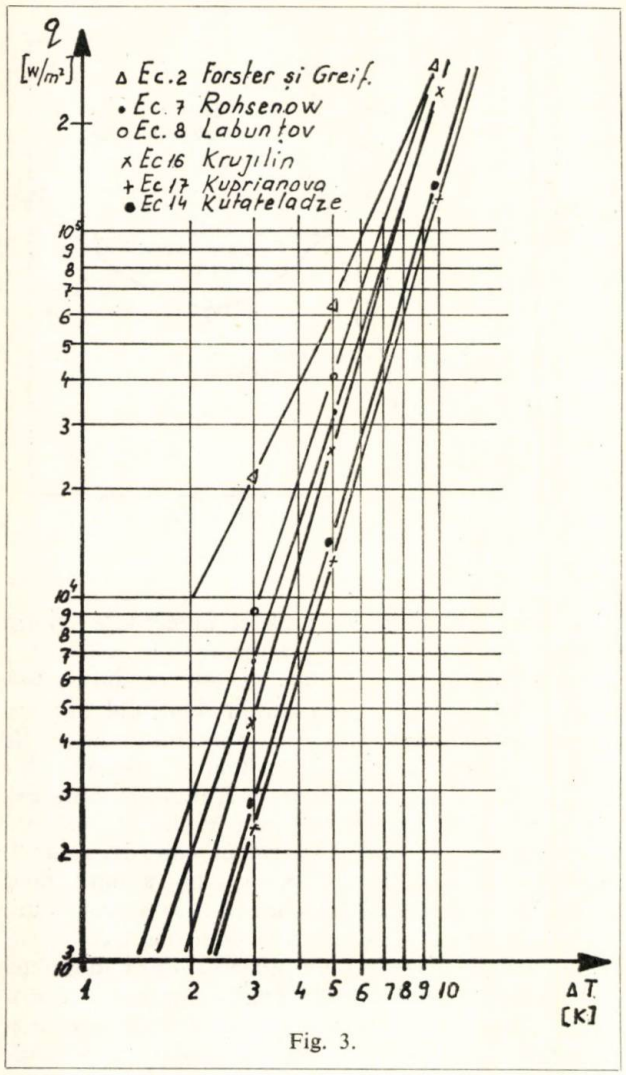


Fig. 3.

lelor, are un efect asemănător mișcării de pulsație asociate mișcării medii turbulente din curgerea forțată și, prin urmare, transferul de căldură este descris de o ecuație de forma:

$$f(\mathrm{Nu}_b, \mathrm{Re}_b, \mathrm{Pr}) = 0, \tag{3}$$

în care criteriile Nu_b și Re_b sînt exprimate în termenii mărimilor fizice și geometrice ale globulei aflate în lichidul supraîncălzit:

$$\mathrm{Nu}_b = \frac{\dot{q}_b}{T_p - T_s} \cdot \frac{d_b}{\lambda} \tag{4}$$

$$\mathrm{Re}_b = \frac{\dot{M}_b d_b}{\mu}. \tag{5}$$

Prin evaluarea fluxului maxim de vapori ce părăsesc suprafața în funcție de frecvența detașării globulelor și numărul centrelor active de formare a acestora, utilizînd ca lungime caracteristică diametrul critic de desprindere exprimat prin intermediul constantei de capilaritate:

$$d_b = d_o = c_a \beta \sqrt{\frac{2\sigma}{g(\rho - \rho_v)}}, \tag{6}$$

exprimînd Nu_b ca un produs de puteri ale unor grupuri adimensionale, rezultă:

$$\frac{c_p \Delta T}{h} = C_{sf} \left[\frac{\dot{q}}{h\mu} \left(\frac{\sigma}{g(\rho - \rho_v)} \right)^{1/2} \right]^r \left(\frac{c_p \mu}{\lambda} \right)^s, \tag{7}$$

cu $r = \frac{1}{3}$ și $s = 1{,}7$ sau $s = 1$.

Constanta C_{sf} și exponentul s se determină experimental luînd diferite valori, în funcție de diversele combinații lichid—suprafață, între 0,006 și 0,015. În cazul de față au fost utilizate valorile $s = 1{,}7$ și $C_{sf} = 0{,}013$.

Pornind de la analiza sistemului de ecuații și a condițiilor de unicitate caracteristice globulei de vapori, pe baza teoriei similitudinii, L a b u n t o v [6] propune următoarea ecuație verificată în cazul diferitelor lichide:

$$\mathrm{Nu}^* = C\,\mathrm{Re}^{*n}\,\mathrm{Pr}^{1/3} \tag{8}$$

cu valorile criteriilor:

$$\mathrm{Nu}^* = \frac{\alpha l^*}{\lambda}; \quad \mathrm{Re}^* = \frac{w_b l^*}{\nu}; \quad Pr = \frac{\nu}{a}. \tag{9}$$

Ca lungime caracteristică este utilizată mărimea l^* proporțională cu dimensiunea globulei în momentul formării, dată de realația:

$$l^* = \frac{c_p \rho \sigma T_s}{(h \rho_v)^2}; \tag{10}$$

viteza redusă de vaporizare:

$$w_b = \frac{\dot{q}}{h\rho_v}. \tag{11}$$

Pentru lichide nemetalice se utilizează:

la $\mathrm{Re}^* \leqslant 0{,}01$, $C = 0{,}0625$; $n = 0{,}5$

la $\mathrm{Re}^* > 0{,}01$, $C = 0{,}125$ $n = 0{,}65$

în domeniul de valabilitate:

$\mathrm{Re} = 10^{-5} \ldots 10^4$; $\mathrm{Pr} = 0{,}86 \ldots 7{,}6$;

$w_b \leqslant 7$ m/s.

K u t a t e l a d z e [6] introduce influența presiunii prin criteriul:

$$\pi_p = \frac{p}{\sqrt{\sigma(\rho - \rho_v) g}} \tag{12}$$

utilizînd ca lungime caracteristică însăși constanta de capilaritate. Astfel:

$$\mathrm{Nu}_b = \frac{\alpha}{\lambda} \sqrt{\frac{\sigma}{(\rho - \rho_v) g}}; \quad \mathrm{Re}_b = \frac{\dot{q}}{h\rho_v \nu} \sqrt{\frac{\sigma}{(\rho - \rho_v) g}} \tag{13}$$

cu care coeficientul de transfer de căldură devine:

$$\alpha = 7 \cdot 10^{-4} \frac{\lambda}{\sqrt{\frac{\sigma}{(\rho - \rho_v) g}}} \left[\frac{\dot{q}}{h\rho_v \nu} \sqrt{\frac{\sigma}{(\rho - \rho_v) g}} \right]^{0,7} \left[\frac{p}{\sqrt{\sigma(\rho - \rho_v) g}} \right]^{0,7} \mathrm{Pr}^{0,35}. \tag{14}$$

Relația a fost verificată în cazul apei.

Ecuațiile date, valabile în regiunea fierberii globulare nete, acoperă domenii largi privind parametrii sistemului în fierbere. De remarcat că pentru un domeniu restrîns privind acești parametri, deci în limite înguste ale temperaturii și presiunii, toate ecuațiile se reduc la forma:

$$\alpha = c\dot{q}^m \quad \text{sau} \quad \dot{q} = c' \Delta T^{\frac{1}{1-m}}. \tag{15}$$

Nici una din relațiile date nu a fost verificată pentru situația vaporizării amoniacului (în continuare se va face o discuție comparativă a acestora), pentru care există, de asemenea, foarte puține date în acest domeniu al fierberii. K r u j i l i n [3] propune pentru fierberea globulară a amoniacului relația:

$$\alpha = 4{,}2\,(1 + 0{,}007\,t_0)\,\dot{q}^{0,7}, \qquad (16)$$

iar K u p r i a n o v a [4], studiind vaporizarea amoniacului la curgere liberă în exteriorul conductelor orizontale:

$$\alpha = 3{,}4\,\dot{q}^{0,7}, \qquad (17)$$

sau ținînd seama de influența presiunii:

$$\alpha = 2{,}2\,\dot{q}^{0,7}\,p^{0,21}. \qquad (18)$$

După cum este de așteptat, relațiile date duc la rezultate diferite, din motivele care au fost deja amintite.

În figura 3 este reprezentată comparativ dependența $\dot{q}\,(\Delta T_s)$ dată de relațiile de mai sus, pentru temperatura de 0°C, în intervalul $\Delta T_s = 1$—10°K. Pe seama acestei reprezentări merită a fi făcute cîteva observații:

— rezultatele obținute prin aceste relații diferă mult în domeniul fluxurilor termice mici, deci al diferențelor mici de temperatură, și se apropie pe măsură ce acestea cresc. Aceasta pare explicabil prin faptul că majoritatea relațiilor amintite au fost elaborate prin investigații făcute asupra apei sau a altor lichide în domeniul fluxurilor termice mari, pentru care corespund diferențe mari de temperatură;

— relațiile (17) și (18) duc la fluxuri termice mai scăzute pe întreg domeniul diferenței de temperatură, pe cînd relațiile (8), (7) și (16) dau valori apropiate pe măsură ce fluxul termic crește;

— ecuația (2) a lui Forster și Greif evidențiază fluxul termic în funcție de diferența de presiune Δp, ceea ce duce la o variație neliniară $\dot{q}\ (\Delta T_s)$, determinată de dependența $p(T)$ pe curba de saturație. În cazul amoniacului, la fluxuri termice sub 10^5 W/m², ecuația supraevaluează transferul de căldură.

Instalația experimentală

În figura 4 este reprezentată schematic instalația experimentală cuprinzînd circuitul amoniacului, precum și cel al agentului intermediar de răcire a condensatorului, provenit din vaporizatorul unei instalații frigorifice separate.

Sarcina termică a preîncălzitorului și vaporizatorului a fost furnizată prin rezistențe electrice încălzitoare înfășurate cu pas egal pe țeavă, puterea variabilă fiind obținută prin intermediul unor autotransformatoare de curent alternativ.

Preîncălzitorul servește la încălzirea lichidului subrăcit și, eventual, la realizarea unei prevaporizări controlate și a fost construit dintr-o țeavă de oțel cu diametrul de 33 × 3 mm și lungă de 3 000 mm. Vaporizatorul este reprezentat în figura 4 *a*, fiind de asemenea constituit din țeavă de oțel fără sudură longitudinală și fără prelucrări suplimentare în privința calității suprafeței interioare.

Două porțiuni de vizualizare din tuburi de sticlă rezistentă cu același diametru interior au fost amplasate la ieșirea din preîncălzitor și vaporizator, în vederea observării configurației curgerii.

Temperatura lichidului și a amestecului bifazic a fost măsurată cu termometrul T_1, precum și cu termocupluri etalonate Fe—Ct T_2, T_3 și T_4, plasate în tuburi din oțel cu pereți subțiri, imersate în curentul de fluid.

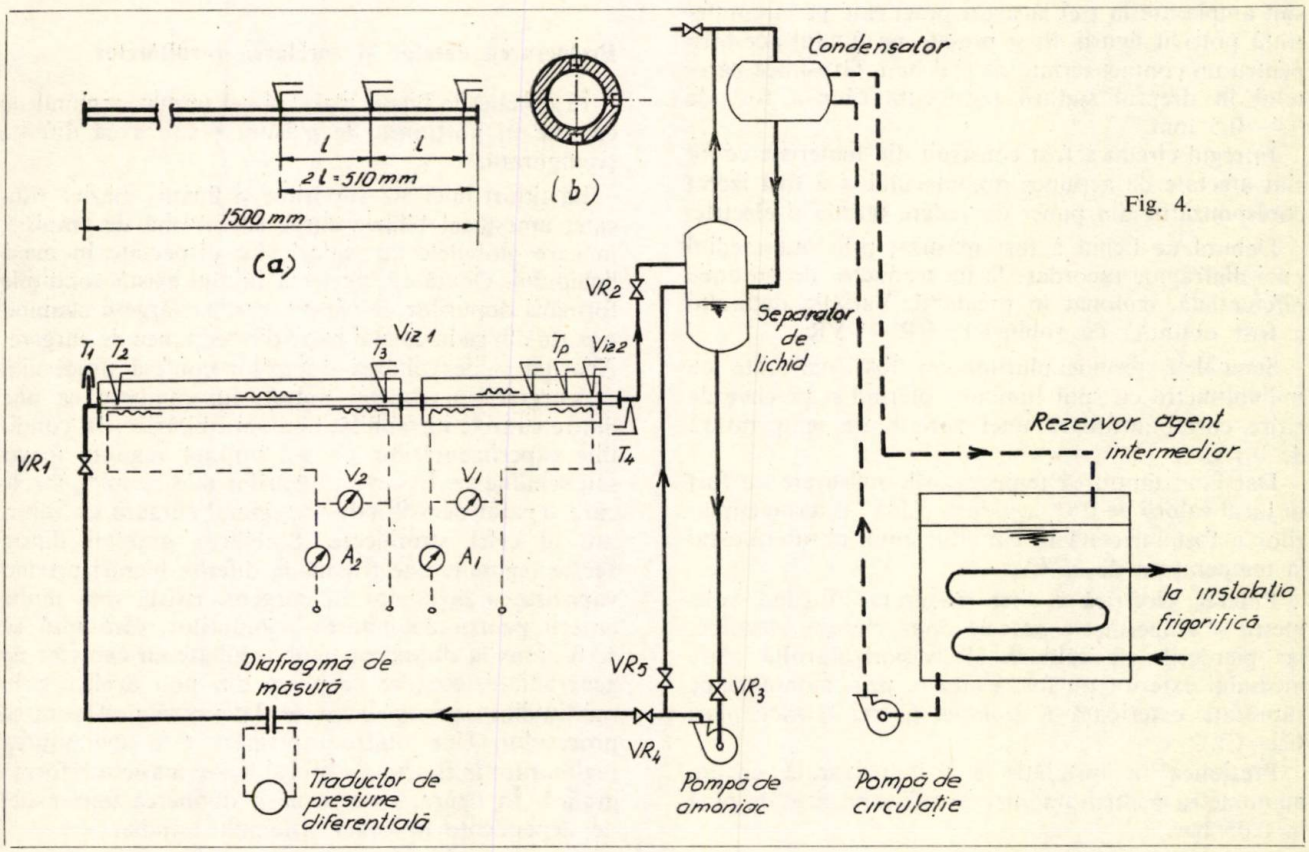


Fig. 4.

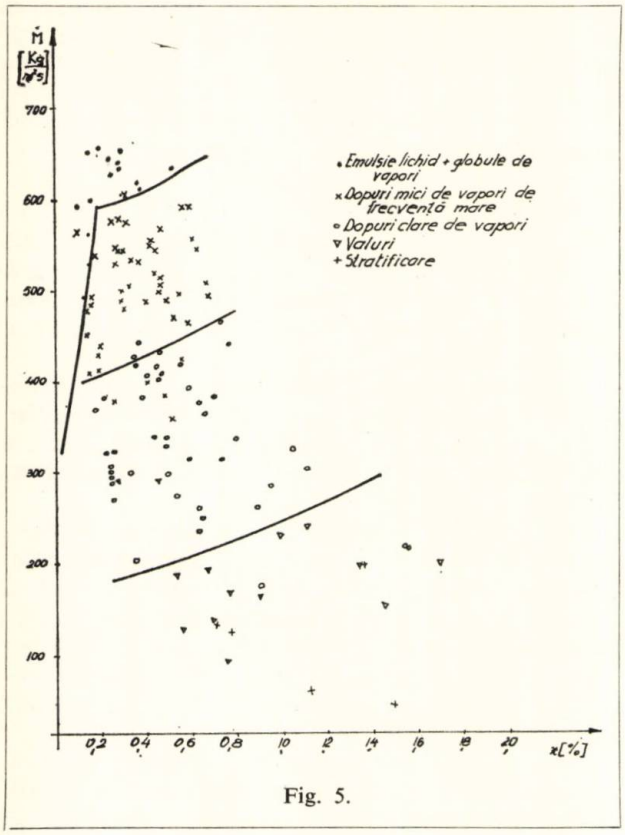


Fig. 5.

Zona de măsură o constituie porțiunea de ieșire din vaporizator, avînd lungimea de 500 mm unde sînt dispuse, în trei secțiuni echidistante, 9 termocupluri Cu—Ct pentru evaluarea temperaturii pe fața interioară a peretelui țevii. Termocuplurile, inițial etalonate, sînt amplasate în trei lăcașuri practicate pe circumferință potrivit figurii 4b și presate pe fundul acestora pentru un contact termic cît mai bun. Grosimea peretelui în dreptul sudurii termocuplurilor a fost de 0,4—0,5 mm.

Întregul circuit a fost construit din materiale ce nu sînt afectate de acțiunea amoniacului și a fost izolat corespunzător din punct de vedere termic și electric.

Debitul de lichid a fost măsurat prin intermediul unei diafragme racordate la un traductor de presiune diferențială, etalonat în prealabil. Variația debitului a fost obținută cu robinetele $VR_1 \rightarrow VR_5$.

Semnalele termocuplurilor au fost măsurate cu milivoltmetre cu spot luminos, oferind o precizie de citire corespunzătoare unei variații de temperatură de 0,1°C.

Dat fiind faptul că temperaturile măsurate au fost în jurul valorii de 0°C, „sudura caldă" a termocuplurilor a fost imersată în circuitul unui ultratermostat la temperatura de 38°C.

Puterea electrică a fost măsurată utilizînd voltmetre și ampermetre pe cele două circuite electrice, iar pierderile de căldură ale vaporizatorului către mediului exterior au fost evaluate prin montarea pe suprafața exterioară a izolației a trei termocupluri Cu—Ct.

Presiunea în instalație a fost măsurată cu un manometru pentru amoniac avînd o precizie de pînă la 0,05 bar.

Efectuarea măsurătorilor

Măsurătorile au fost efectuate după intrarea instalației în regim staționar de funcționare și au constat în determinarea tuturor parametrilor sub forma unor valori medii. În decursul unei măsurători s-au efectuat trei — patru citiri la aparatele de măsură, măsurătoarea în sine durînd 15—20 min. Seriile de măsurători au avut ca parametru variabil debitul de fluid, păstrînd nemodificat fluxul termic, și au fost efectuate după un interval de 30—40 min. Temperatura de saturație a fost menținută în limitele $-5 \cdots +5$°C măsurată cu termocuplul T_4 imediat la ieșirea din vaporizator, iar temperatura peretelui a rezultat ca o medie aritmetică a valorilor date de cele 9 termocupluri.

Fluxul masic de lichid a avut valori cuprinse între 40 și 640 kg/m²s, iar fluxul termic al vaporizatorului între 7 000 și 2 3000 W/m², urmărindu-se o variație în trepte egale pentru o cît mai bună corelare a rezultatelor. Titlul vaporilor, pentru curentul bifazic în curgere, a fost evaluat la mijlocul porțiunii de măsură, valoarea sa maximă nedepășind 5%, calculată cu relația:

$$\frac{\dot{Q}}{h\dot{m}} - \frac{i_s - i_{in}}{h} \qquad x = \frac{\dot{Q}}{h\dot{m}} - \frac{i_s - i_{in}}{h} \tag{19}$$

unde $\dot{Q}$ este debitul total de căldură furnizat de preîncălzitor și vaporizator, i_{in} entalpia la intrare în preîncălzitor, iar i_s entalpia lichidului saturat.

Alături de măsurătorile efectuate s-a urmărit regimul de curgere la ieșirea din porțiunea de măsură, prin vizualizarea curentului bifazic. Au fost efectuate 110 serii de măsurători.

Prelucrarea datelor și corelarea rezultatelor

În funcție de fluxul masic și cel termic, regimul de curgere în porțiunea de măsură poate avea diferite configurații.

La titluri mici ale vaporilor și fluxuri masice ridicate, amestecul bifazic curge sub formă de emulsie, în care globulele de vapori sînt dispersate în masa lichidului. Odată cu creșterea titlului există condițiile formării dopurilor de vapori, care se lărgesc ocupînd o parte din ce în ce mai mare din secțiunea de curgere. Apariția și dezvoltarea dopurilor conferă procesului de curgere un caracter pulsatoriu, cunoscut ca una dintre cauzele instabilității curgerii bifazice. În condițiile experimentărilor nu s-a obținut regimul inelar sau semiinelar. În cazul fluxurilor masice mici, fazele curg separat dezvoltîndu-se regimul curgerii cu valuri sau al celei stratificate. Stabilirea granței dintre aceste regimuri este tratată în diferite lucrări privind vaporizarea lichidelor în curgere. Există mai multe criterii pentru delimitarea regimurilor, fără însă să se fi ajuns la obținerea unor rezultate cu caracter de generalitate, ceea ce se poate din nou explica prin multitudinea parametrilor ce determină desfășurarea procesului. Una dintre exprimări este delimitarea regimurilor în funcție de titlu și fluxul masic sub formă grafică. În figura 5 s-a urmărit obținerea unei astfel de dependențe în cazul sistemului studiat.

În fig. 6 este reprezentat fluxul termic $\dot{q}$ în funcție de ΔT pentru domeniul studiat și pentru fluxuri masice corespunzătoare regimului „globular" sau „dopuri", comparativ cu relațiile lui Rohsenow și Kuprianova. Se observă o repartiție suficient de strînsă a punctelor după o dreaptă avînd ecuația $\dot{q} \sim \Delta T^3$ cuprinsă în intervalul dintre cele două relații (dreapta *a*). În aceste condiții apare posibilă o corelare a rezultatelor în termenii relației lui Rohsenow.

Într-adevăr, cu $C_{sf} = 0{,}014$ reprezentînd caracteristica combinației lichid—suprafață și cu $s = 1{,}7$, dreapta *a* este descrisă de ecuația:

$$\frac{c_p \Delta T}{h} = 0{,}014 \left[\frac{\dot{q}}{\mu h} \sqrt{\frac{\sigma}{g(\rho - \rho_v)}} \right]^{1/3} Pr^{1,7} \qquad (20)$$

sau:

$$\dot{q} = 3{,}5 \cdot 10^5 \, \mu h \left(\frac{c_p \Delta T}{h \, Pr^{1,7}} \right)^3 \left[\frac{g(\rho - \rho_v)}{\sigma} \right]^{\frac{1}{2}}. \qquad (21)$$

În domeniul restrîns de temperaturi —5... +5°C, considerînd valoarea medie a mărimilor fizice din relația (21) rezultă:

$$\dot{q} = 187 \, \Delta T^3 \qquad (22)$$

sau:

$$\alpha = 5{,}7 \, \dot{q}^{0,67} \qquad (23)$$

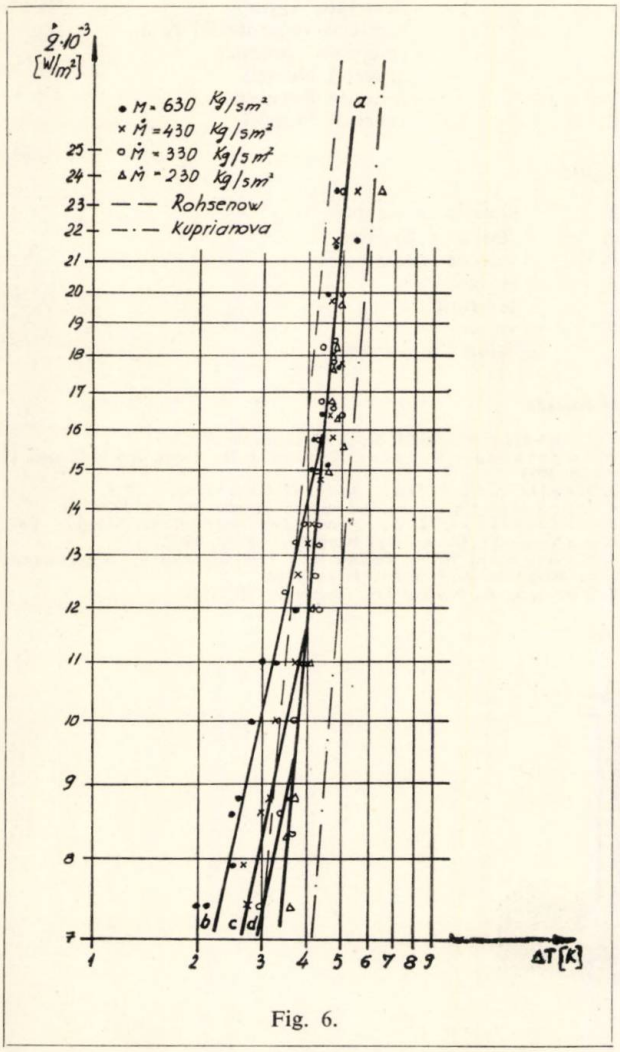


Fig. 6.

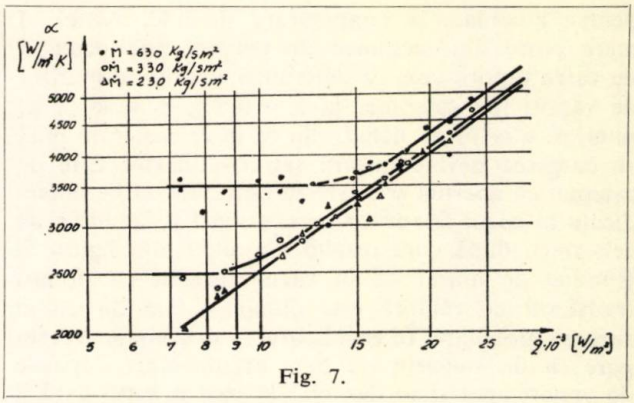


Fig. 7.

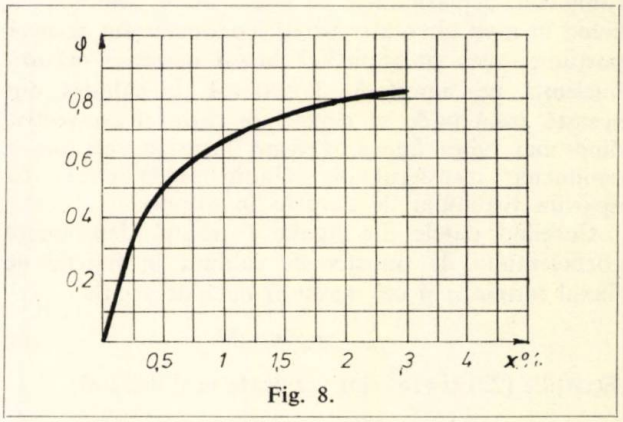


Fig. 8.

Desigur, coeficientul transferului de căldură α variază cu temperatura, dar, în cadrul acestui interval, influența acestui parametru poate fi considerată nesemnificativă.

De asemenea, în figura 6 apare domeniul corespunzător convecției forțate la curgerea monofazică lichidă, unde $\dot{q} \sim \Delta T$, reprezentat prin dreptele (*b*), (*c*), (*d*) corespunzătoare diferitelor fluxuri masice, pentru care se aplică relațiile cunoscute, în care $\alpha \sim \dot{M}^{0,8}$.

Independența coeficientului α față de fluxul termic apare în figura 7, unde curbele convecției forțate ordinare sînt reprezentate prin dreptele α = ct. În graficul α ($\dot{q}$) din figura 7 se prezintă mai clar tranziția către domeniul fierberii globulare, precum și influența fluxului masic: coeficientul transferului de căldură α arată o creștere în raport cu fluxul masic, pentru același flux termic.

În regiunea fierberii globulare nu apare separarea fazelor, și astfel poate fi adoptat un model „omogen" al curgerii care reprezintă, de altfel, cea mai simplă tehnică de analiză a curgerii bifazice. Parametrii fizici și termodinamici sînt priviți astfel ca avînd valori medii ale pseudofluidului „omogen". Densitatea medie poate fi exprimată în termenii fracțiunii volumice φ:

$$\rho_m = \varphi \rho_v + (1 - \varphi) \rho \qquad (24)$$

sau ai titlului vaporilor:

$$\frac{1}{\rho_m} = \frac{x}{\rho_v} + \frac{1 - x}{\rho}. \qquad (25)$$

Pentru variații foarte mici ale titlului, fracțiunea volumică φ crește pronunțat în domeniul titlurilor mici. În figura 8 se urmărește această dependență

pentru amoniac, la temperatura de 0°C. Astfel, o mare parte din secțiunea de curgere este ocupată de către vapori, ceea ce determină apariția dopurilor de vapori (de exemplu, la $x = 0{,}5\%$, $\varphi = 48\%$) și, ulterior, a celor de lichid, din ce în ce mai rare pînă ce curgerea devine inelară sau stratificată. Este de așteptat ca apariția și creșterea dopurilor să fie împiedicate în cazul fluxurilor masice mari și facilitate de cele mici, după cum rezultă, de altfel, din figura 5. Rămîne de arătat că în cazul curgerii cu dopuri transferul de căldură este diminuat față de cel al curgerii globulare. În cazul curgerii orizontale aceasta pare să fie suficient de bine argumentat: dopurile de vapori apar și se dezvoltă la partea superioară a conductei, deplasîndu-se cu viteză mare, scăldînd cu lichid în mod alternativ pereții conductei din această porțiune, ceea ce împiedică într-o oarecare măsură nucleația pe suprafață. Transferul de căldură din această zonă tinde să capete un caracter convectiv, fiind mai puțin intens. Privind întreaga secțiune a conductei, transferul de căldură scade odată cu apariția regimului de curgere în dopuri.

Corelînd datele din figura 7 rezultă dependența coeficientului de transfer de căldură în funcție de fluxul termic $\dot{q}$ și cel masic $\dot{M}$ dată de relația:

$$\alpha = 3\,\dot{q}^{0,67}\,\dot{M}^{0,1} \qquad (26)$$

Ecuațiile (23) și (26) sînt verificate în domeniul:

$$\dot{q} = 7000 \ldots 25\,000 \text{ W/m}^2;$$
$$\dot{M} = 200 \ldots 600 \text{ kg/m}^2\text{s};$$
$$x = 0{,}2 \ldots 2\%;$$
$$t = -5 \ldots +5°\text{C}$$

De subliniat că ecuația (26) nu se aplică situației vaporizării în spații largi, pentru care se poate aplica relația (23).

Concluzii

Transferul de căldură în cazul vaporizării amoniacului la curgere prin conducte orizontale în regiunea fierberii globulare este funcție de parametrii procesului de vaporizare a lichidelor aflate în repaus. Fluxul termic are rolul hotărîtor, în timp ce fluxul masic are o pondere scăzută. În situațiile practice din tehnică această influență poate fi neglijată, iar transferul de căldură poate fi evaluat prin ecuația (21). În domeniul precizat, relația (23) prezintă avantajul de a fi simplă și operativă. Dacă se urmărește influența fluxului masic se utilizează ecuația (26).

Relațiile se folosesc, desigur, în condițiile cînd coeficientul α este mai mare decît cel caracteristic convecției forțate monofazice lichide, deci cînd procesul se situează în domeniul fierberii globulare.

Notații

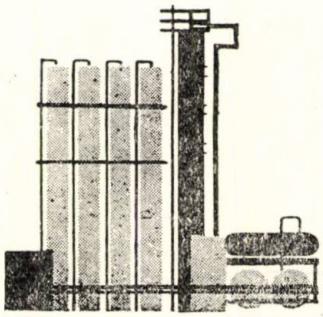
a	— coeficient de difuzivitate termică, m²/s
c_p	— căldură specifică la presiune constantă, J/kg K
d	— diametru, m
g	— accelerația gravitațională, m/s²
h	— căldură latentă de vaporizare, J/kg
i	— entalpie, J/kg
$\dot{m}$	— debit masic, kg/s
$\dot{M}$	— flux masic, kg/sm²
p	— presiune, N/m²
Δp	— diferența de presiune corespunzătoare supraîncălzirii peretelui ΔT_s,
$\dot{q}$	— flux termic, W/m²
$\dot{Q}$	— debit de căldură, W
T	— temperatură, K
$\Delta T = T_p - T_s$	— supraîncălzirea peretelui
w	— viteză, m/s
x	— titlul vaporilor (fracțiune masică)
α	— coeficientul de transfer de căldură W/m²K
β	— unghiul de contact al globulei, grade
λ	— conductivitate termică, W/mK
μ	— viscozitate, kg/ms
ν	— viscozitate cinematică, m²/s
ρ	— densitate, kg/m³
σ	— tensiune superficială, N/m
φ	— fracțiune volumică
Nu	— criteriul Nusselt
Re	— criteriul Reynolds
Pr	— criteriul Prandtl

Indici

b	— globula de vapori
cf	— convecție forțată
m	— valoare medie
p	— perete
s	— saturație
v	— vapori
	— lichid (fără indice)

Bibliografie

1. Chawla, J. M., Chem. Ing. Techn., nr. 40, 1968.
2. Engelberg — Forster, K., Greif, R., Trans. ASME, serie C, feb. 1959.
3. Krujilin, G. N., Doll A. N., S.S.S.R., **58**, nr. 7, 1948.
4. Kuprianova, A. V., Holodilnaia Tehnica, nr. 11, 1970.
5. Kutateladze, S. S., Osnovi teorii teploobmena, Mașghiz, 1962.
6. Labunțov, D. A., Teploenergehtica, nr. 5, 1960.
7. Rohsenow, W. M., Boiling Heat Transfer, chap. 8, „Developments in Heat Transfer" M.I.T. Press, 1964.
8. Tong, L. S., Nuclear Eng. Desing nr. 21, 1972.



VICTOR MARCU
EUGEN SEGAL

Programe Fortran pentru calculul parametrilor cinetici din date termogravimetrice

D.C. 681. 32

The result obtained by evaluation of the kinetic parameters under nonisothermal conditions using some Fortran programmes are presented.

Metodele neizoterme pentru evaluarea parametrilor cinetici sînt din ce în ce mai mult aplicate în cinetica eterogenă, datorită unor importante avantaje pe care acestea le prezintă, comparativ cu metodele izoterme [1—4]. Aplicarea acestor metode presupune, însă, un volum apreciabil de calcule, fapt care determină o operativitate relativ redusă. De aceea, paralel cu elaborarea și aplicarea unor metode de evaluare a parametrilor cinetici în condiții neizoterme, se pune problema utilizării calculatoarelor și a elaborării unor programe adecvate pentru calculul acestor mărimi. Pe această linie se situează și această lucrare, în care se prezintă două programe de calcul, adaptate la două metode integrale de evaluare a parametrilor cinetici, după Coats-Redfern [5] și Fătu-Segal [6]. Se prezintă, de asemenea, un program pentru calculul integralei de temperatură, integrală ce trebuie obținută în cazul aplicării unui regim linear de încălzire.

Generalități

Se va presupune că cinetica reacțiilor eterogene este descrisă, în cadrul modelului ordinului de reacție, de ecuația de viteză:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \tag{1}$$

în care α reprezintă gradul de conversie, t — timpul, k — constanta cinetică și n — ordinul de reacție.

Introducînd în (1) ecuația lui Arrhenius:

$$k = Z\,e^{-\frac{E}{RT}} \tag{2}$$

unde:

Z reprezintă factorul preexponențial;
E — energia de activare;
R — constanta gazelor

și condiția de încălzire a sistemului cu viteza:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \tag{3}$$

se obține:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{Z}{\beta}\int_0^{T} e^{-\frac{E}{RT}}\,dT \tag{4}$$

În stabilirea ecuației (4) s-a considerat că viteza de încălzire este constantă.

Integrala $\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n}$ poartă numele de integrală de conversie și se notează cu $F(\alpha)$. Cealaltă integrală $\int_0^{T} e^{-\frac{E}{RT}}\,dT$, poartă numele de integrală de temperatură și nu poate fi calculată exact. Dacă se introduce notația:

$$x = -\frac{E}{RT} \tag{5}$$

ecuația cinetică integrală (4) poate fi scrisă sub forma:

$$F(\alpha) = \frac{ZR}{\beta E}\,p_1(x) \tag{6}$$

Funcția $p_1(x)$ reprezintă un produs între un factor cvasiconstant în raport cu temperatura $p'(x) \cdot T^2$ și exponențiala $e^{-\frac{E}{RT}}$. În asemenea condiții, ecuația (6), pentru valoarea corectă a ordinului de reacție, poate fi transcrisă în forma:

$$-\lg\frac{F(\alpha)}{T^2} = -\lg\frac{ZR}{\beta E}\,p'(x) + \frac{E}{2{,}303\,R}\cdot\frac{1}{T} \tag{7}$$

Reprezentarea grafică a valorilor $-\lg\frac{F(\alpha)}{T^2}$ în funcție de valorile reciproce ale temperaturii absolute, duce la o dreaptă, din a cărei pantă și ordonată în origine se pot evalua energia de activare și factorul preexponențial.

Formula (6) cu:

$$p'(x) \simeq 1 - \frac{2RT}{E} = 1 + \frac{2}{x}$$

a fost pusă de Coats și Redfern [5] la baza metodei pe care au elaborat-o pentru determinarea parametrilor cinetici.

Utilizînd un regim hiperbolic de încălzire [6], pentru care $\beta = bT^2$, integrala de temperatură se

poate rezolva exact, astfel încît pentru determinarea parametrilor cinetici se utilizează ecuația:

$$-\lg F(x) = -\lg \frac{ZR}{bE} + \frac{E}{2{,}303\ R} \cdot \frac{1}{T} \qquad (7')$$

Program Fortran pentru calculul parametrilor cinetici după Coats-Redfern, în condiții lineare de încălzire

1. Se introduc ca date de intrare punctele experimentale (perechi α_i, T_i) și viteza de încălzire.
2. Se calculează prin iterații valorile funcției $-\lg F(\alpha)$, pentru n variind de la 0 la 1, cu pasul 0,05, la reacții de forma $A(s) \rightarrow B(s) + C(g)$.
3. Cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate se alege dreapta care aproximează cel mai bine punctele $\left[-\lg F(\alpha), \frac{1}{T}\right]$
4. Se calculează abaterea-standard:

$$\frac{2}{3}\left\{\frac{\sum_{i=1}^{p}\left[\begin{matrix}\text{calculat} & \text{experim}\\ F(\alpha_i) & -F(\alpha_i)\end{matrix}\right]^2}{p(p-1)}\right\}^{1/2}$$

p fiind numărul de puncte experimentale.
5. Se alege valoarea ordinului de reacție corespunzătoare abaterii-standard minime.
6. Se elimină punctele cu abaterea maximă.
7. Se calculează valorile E și Z și se tipăresc rezultatele, după care se trece la alt set de date.

În conformitate cu cele arătate, schema logică a programului este redată în figura 1.

Programul a fost testat pentru deshidratarea oxalatului de calciu monohidratat. S-au obținut:

$$n = 0{,}75;\ E = 22{,}6\ \text{kcal/mol}$$

în concordanță bună cu valorile din literatură [5]:

$$n = 0{,}71;\ E = 21{,}4\ \text{kcal/mol}$$

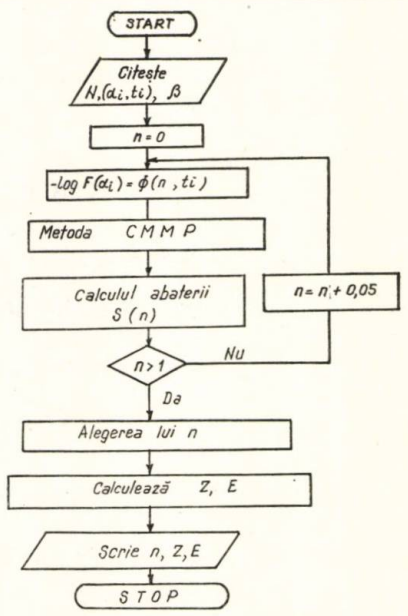


Fig. 1. Schema logică a programului de calcul al parametrilor cinetici.

Program Fortran pentru calculul parametrilor cinetici după Fătu—Segal, în condiții hiperbolice de încălzire

Dată fiind similitudinea ecuațiilor (7) și (7'), programul este asemănător cu cel precedent.

Aplicarea programului de calcul pentru evaluarea parametrilor cinetici ai aceluiași proces a dus la următoarele valori:

$$n = 1;\ E = 18{,}86\ \text{kcal/mol};\ Z = 6{,}35 \cdot 10^6\ \text{s}^{-1}$$

în concordanță satisfăcătoare cu valorile:

$$n = 1;\ E = 21{,}8\ \text{kcal/mol};\ Z = 6{,}23 \cdot 10^6\ \text{s}^{-1}$$

obținute printr-o metodă de evaluare a parametrilor cinetici din datele analizei termice diferențiale după F ă t u [7].

Program Fortran pentru calculul integralei de temperatură

Potrivit celor arătate, ecuația integrală (4) poate fi pusă sub forma:

$$\mathrm{F}(\alpha) = \frac{Z}{\beta}\int_0^T \mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}\,\mathrm{d}T \qquad (4')$$

sau, ținînd seama de substituția (5):

$$\mathrm{F}(\alpha) = \frac{Z}{\beta}\frac{E}{R}\int_{-\infty}^{x}\mathrm{e}^{x}\frac{1}{x^2}\,\mathrm{d}x = \frac{Z}{\beta}\frac{E}{R}\left(-\frac{e^x}{x} + \int_{-\infty}^{x}\frac{\mathrm{e}^x}{x}\,\mathrm{d}x\right) \qquad (8)$$

Comparînd acest rezultat cu expresia (6) urmează că:

$$p(x) = -\frac{\mathrm{e}^x}{x} + \int_{-\infty}^{x}\frac{\mathrm{e}^x}{x}\,\mathrm{d}x \qquad (9)$$

Pentru funcția $p(x)$ au fost propuse mai multe aproximații, dintre care vom considera:

a) seria asimptotică [8]:

$$p(x) \simeq \frac{\mathrm{e}^x}{x^2}\left(1 + \frac{2!}{x} + \frac{3!}{x^2} + \ldots\right),\ n < |x|,\ x \leqslant -10 \qquad (10)$$

n fiind numărul termenilor;

b) aproximația Coats-Redfern [5]:

$$p(x) = \simeq \frac{\mathrm{e}^x}{x^2}\left(1 + \frac{2}{x}\right) \qquad (11)$$

c) aproximația Gorbacev [9]:

$$p(x) \simeq \frac{\mathrm{e}^x}{x^2} \cdot \frac{1}{1 - \frac{2}{x}} \qquad (12)$$

În continuare vom încerca să stabilim limitele în care este avantajoasă utilizarea acestora, precum și aproximația optimă, pe baza datelor furnizate de calculator.

Analiza aproximaţiilor Coats-Redfern şi Gorbacev a arătat că ambele aproximează prin lipsă funcţia $F(\alpha)$:

$$F(\alpha)^{C-R} = F(\alpha) - \int_0^T \frac{6R^2T^2}{E^2}\,dT \qquad (13)$$

$$F(\alpha)^{G} = F(\alpha) - \int_0^T \frac{2R^2T^2}{(E+2RT)^2}\,dT \qquad (14)$$

şi, întrucît:

$$\frac{2R^2T^2}{(E+2RT)^2} < \frac{6R^2T^2}{E^2}$$

urmează că aproximaţia Gorbacev este superioară.

În ceea ce priveşte seria asimptotică, aceasta se obţine din:

$$\int_{-\infty}^{x} \frac{e^x}{x^p}\,dx = \frac{e^x}{x^p} + \int_{-\infty}^{x} \left(\frac{p}{x}\right)\frac{e^x}{x^p}\,dx$$

pentru $p = 2$:

$$p(x) = \int_{-\infty}^{x} \frac{e^x}{x^2}\,dx = \frac{e^x}{x^2} + 1.2\int_{-\infty}^{x} \frac{e^x}{x^3}\,dx =$$

$$= \frac{e^x}{x^2} + 1.2\frac{e^x}{x^3} + 1.2.3\int_{-\infty}^{x} \frac{e^x}{x^4}\,dx = \qquad (15)$$

$$= \frac{e^x}{x^2}\left(1 + \frac{2!}{x} + \frac{3!}{x^2} + \cdots + \frac{n!}{x^{n-1}}\right) + R_n(x)$$

în care:

$$R_n(x) = \int_{-\infty}^{x} (n+1)!\,\frac{e^x}{x^{n+2}}\,dx$$

Întrucît $x = -\dfrac{E}{RT} < 0$, seria din expresia (15) este alternantă şi aproximează prin lipsă sau exces funcţia $p(x)$, după cum numărul termenilor, n, este par sau impar.

Introducînd notaţia:

$$I^* = \frac{e^x}{x^2}\sum_{K=1}^{n} \frac{K!}{x^{K-1}} \qquad (16)$$

expresia (15) se poate retranscrie în forma:

$$p(x) - I^* = R_n(x) \begin{cases} > 0, & n = 2K \\ < 0, & n = 2K+1 \end{cases} \qquad (17)$$

Condiţia ca seria cu n termeni să aproximeze mai bine funcţia $p(x)$, decît cea cu $(n-1)$ termeni este [10]:

$$n \simeq |x| - 1$$

Chen [11] a arătat că prin adăugarea a 1/2 din termenul de ordin $(n+1)$ rezultatele se îmbunătăţesc, eroarea relativă reducîndu-se de o sută de ori şi fiind egală cu:

$$\frac{1}{100}\sqrt{2\pi x}\,e^{-x}$$

De remarcat că există posibilitatea aprecierii diferitelor aproximaţii ale funcţiei $p(x)$ chiar fără a-i cunoaşte valoarea exactă. În acest scop se consideră diferenţele:

$$D_1 = \frac{e^x}{x^2}\left(1 + \frac{2}{x}\right) - \frac{e^x}{x^2}\sum_{K=1}^{n} \frac{K!}{x^{K-1}} \qquad (18)$$

$$D_2 = \frac{e^x}{x^2}\,\frac{1}{1-\dfrac{2}{x}} - \frac{e^x}{x^2}\sum_{K=1}^{n} \frac{K!}{x^{K-1}} \qquad (19)$$

Introducînd notaţiile:

$$F_1 = \frac{e^x}{x^2}\left(1 + \frac{2}{x}\right) \qquad (20)$$

$$F_2 = \frac{e^x}{x^2}\left(\frac{1}{1-\dfrac{2}{x}}\right) \qquad (21)$$

în (18) şi (19) se obţine:

$$D_1 = F_1 - I^*$$

$$D_2 = F_2 - I^*$$

Potrivit celor arătate se disting următoarele posibilităţi de aşezare pe o axă a diferitelor aproximaţii, faţă de $p(x)$:

1. Pentru $n = 2K$

a)

				D_1	D_2	Aproximaţia optimă
F_1	I^*	F_2	p	−	+	F_2

b)

				D_1	D_2	Aproximaţia optimă
F_1	F_2	I^*	p	−	−	I^*

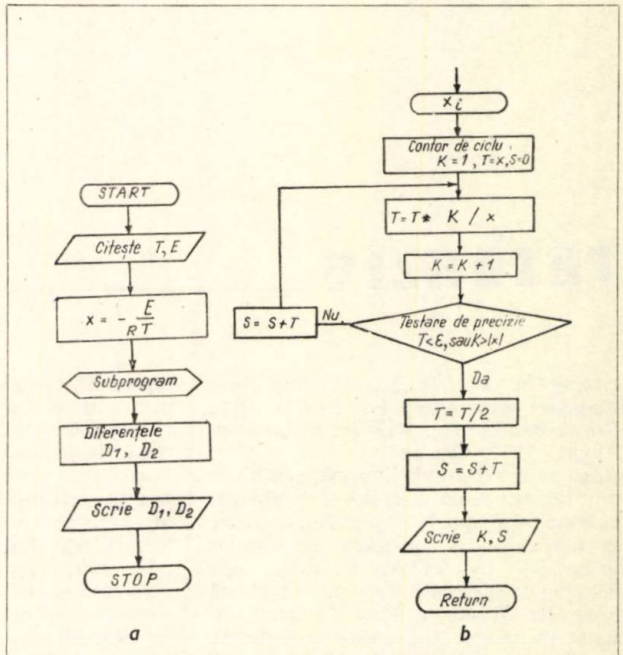


Fig. 2. Programul de calcul al integralei de temperatură:
a — programul principal; *b* — subprogram.

$$\int_0^T e^{-\frac{E}{RT}}\,dT = \Phi(x)$$

2. Pentru $n = 2K - 1$:

				D_1 D_2 Aproximația optimă
F_1	F_2	p	I^*	— — F_2

Cu ajutorul unui program Fortran s-au calculat: numărul de termeni pentru care seria asimptotică aproximează cel mai bine $p(x)$, sau pentru care diferențele între valorile consecutive $I^*(n)$ și $I^*(n+1)$ devin mai mici decît o valoare (precizie) cerută ε, valoarea seriei asimptotice și valorile diferențelor D_1 și D_2. Pe baza acestor date și a discuției anterioare se determină aproximația optimă. Schema logică a programului este redată în figura 2.

Întrucît aproximația Coats-Redfern, deși inferioară celei a lui Gorbacev, este larg utilizată, s-a calculat eroarea absolută:

$$D_2 - D_1 = (F_2 - I^*) - (F_1 - I^*) = F_2 - F_1$$

și eroarea relativă:

$$\frac{F_2 - F_1}{F_2}$$

Programul calculează valoarea integralei de temperatură prin intermediul seriei asimptotice, avînd un contor pentru numărul de termeni considerați. La atingerea preciziei cerute ε, sau la $K > |x|$, se adaugă valorii obținute 1/2 (termenul $K+1$), cînd eroarea devine egală cu $\varepsilon/100$. Programul principal calculează D_1 și D_2 și scrie aceste valori, după care trece la valoarea $x = -\frac{E}{RT_i}$ pentru $i = i + 1$, pînă la epuizarea valorilor T_i.

Rezultatele obținute

Pentru $|x| \geqslant 25$, eroarea absolută are valoarea 10^{-15}, iar eroarea relativă este de ordinul 10^{-4}. Rezultatele cele mai bune se obțin cu seria asimptotică, urmată în ordine de aproximațiile Gorbacev și Coats-Redfern. Pentru $|x| \simeq 10$, eroarea absolută are valoarea 10^{-9}, iar eroarea relativă devine 10^{-2}.

În asemenea condiții pentru îmbunătățirea preciziei se recomandă folosirea metodei Chen.

Concluzii

1. S-au elaborat două programe adaptate la două metode integrale de evaluare a parametrilor cinetici din date neizoterme.

2. S-a elaborat un program pentru calculul aproximativ al integralei de temperatură.

Bibliografie

1. Sesták, J., Brown, A., Rihák, V. și Berggren, C. Thermal Analysis, 2, Academic Press Inc., New York, 1969 p. 1035.
2. Sesták, J., Satava, V. și Wendlandt, W. W., Thermochim. Acta 7, 1973, p. 333.
3. Gallagher, P. K. și Johnson D. W., Thermochim. Acta, 4, 1972, p. 283, 6, 1973; p. 67.
4. Wendlandt, W. W., Thermochim. Acta, 5, 1973, p. 225.
5. Coats, A. W. și Redfern, J. P., Nature, **201**, 1964, p. 68.
6. Fătu, D. și Segal, E., Rev. Roumaine Chim., **16**, 1971, p. 343.
7. Fătu, D., J. Thermal Analysis, **1**, 1969, p. 285.
8. Fătu, D., St. Cerc. Chim., **19**, 1971, p. 849.
9. Gorbacev, V. M., J. Thermal Analysis, **8**, 1973, p. 349.
10. Biegen, J. R. și Czanderna, A. W., J. Thermal Analysis, 4, 1972, p. 39.
11. Chen, R., J. Thermal Analysis, 6, 1974, p. 585.

* * *

recenzie

ANDREW M. WELLS: Printing Inks. **Cerneluri poligrafice.** Ed. Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey-London, Anglia, 1976, 410 pag.

Acest volum cuprinde informații detaliate din literatura de brevete și standarde apărute între anii 1965 și 1976 cu privire la fabricarea și aplicarea cernelurilor poligrafice în S.U.A. Lucrarea este deosebit de valoroasă și scoate în evidență progresele făcute în acest domeniu, înscrise în brevete și standarde, și despre care nu pot fi obținute informații din literatura tehnică de specialitate. Producția de cerneluri poligrafice în S.U.A. depășește circa 450 000 t/an și se obține în 250 de fabrici. O pondere mare o reprezintă cernelurile (negre și colorate) pentru ziare. După o descriere amănunțită a sistemelor de imprimare de bază (tipar înalt, tipar plan, tipar adînc, și flexografie), autorul se ocupă de clasificarea cernelurilor, după felul uscării lor etc. O parte însemnată a acestei lucrări este destinată materiilor prime, cum sînt, rășinile, solvenții, aditivii, pigmenții și coloranții de nuanțare. Sînt prezentate peste 250 de procedee legate de dezvoltarea producției de rășini, formula cernelurilor și a aditivilor, subliniindu-se eforturile industriei pentru obținerea de noi cerneluri pentru marea varietate de suporți folosiți în industria poligrafică. De asemenea autorul se ocupă și de cernelurile speciale, cum sînt cele magnetice pentru imprimarea bancnotelor, cele care își schimbă culoarea sub influența temperaturii, cernelurile de transfer, pastele și cernelurile pentru pixuri cu vîrfuri poliamidice și de pîslă, pentru textile etc.

Tabla de materii este bine organizată astfel încît să servească drept indicator al subiectelor tratate. De asemenea cuprinde societățile inventatorii și numerele standardelor ceea ce asigură posibilitatea obținerii ușoare și rapide a informațiilor pe care le conține această carte.

P. BLUM

▲ ▲ ▲

COSTICĂ STRĂTULĂ

Studiul experimental al fluidizării inelelor din material plastic

D.C. 66.096.5 :678.06

The paper presents some aspects concerning the hydrodynamics of air fluidization of certain types of plastic rings, of the Raschig type.
It has been studied for this system the pressure fall in stratum, the minimal fluidization speed, the dependence of fluidized stratum porosity upon the fluidization speed. The experimental data obtained in the laboratory installation were compared with the results achieved in certain relations recommended by literature for other types of filling up.
Some of these relations have been modified, developed and adjusted to ring fluidization. At the same time for the minimal fluidization speed calculation and the fluidized stratum porosity dependance upon the fluidization speed an analytical calculation relation has been established for three flowing domains, respectively a graphic method.

Majoritatea lucrărilor experimentale referitoare la fluidizare şi relaţiile de calcul stabilite pe baza acestor lucrări se referă fie la particule sferice şi cilindrice din diverse materiale, fie la materiale granulare neuniforme; prafuri, pietrişuri, nisipuri etc. Nu se cunosc lucrări detaliate asupra fluidizării materialelor cu geometrie elaborată, cum ar fi inelele Raschig, inelele Pall, şeile Berl etc., care constituie materiale de umplutură a coloanelor de fracţionare, absorbţie şi extracţie. De aceea, s-a considerat oportun să se facă un studiu hidrodinamic al fluidizării acestor inele cu aer, la presiunea atmosferică, pentru a se vedea în ce măsură datele, observaţiile şi ecuaţiile din literatură referitoare la căderea de presiune, viteza minimă şi viteza de fluidizare pot fi utilizate şi în acest caz. Cu această ocazie, pe baza datelor experimentale, s-au stabilit unele corelaţii care, împreună cu concluziile ce le însoţesc, pot constitui o contribuţie la dezvoltarea teoriei şi practicii fluidizării [16].

1. Caracteristicile inelelor fluidizate

Pentru studiul hidrodinamic al fluidizării s-au folosit inele din material plastic (polietilenă şi policlorură de vinil) de tipul inelelor Raschig, confecţionate în laborator din tuburi de diferite dimensiuni, cu ajutorul unor ştanţe manuale. Cele cinci tipuri de inele astfel obţinute sînt caracterizate prin diametrul exterior *De*, diametrul interior *Di*, grosimea *S*, lungimea *L*, densitatea reală ρ_p, densitatea în vrac ρ_{pv}, porozitatea (în strat fix) ε_0, suprafaţă specifică A_{sp}, diametrul sferei de volum egal cu volumul inelului, *Dp* şi factorul de formă (sfericitate) Φ egal cu raportul dintre suprafaţa sferei de volum egal cu inelul şi suprafaţa particulei.

Valorile acestor proprietăţi sînt date în tabelul 1.

Tabelul 1

Caracteristici	Tipul inelului				
	1	2	3	4	5
Material	polietilenă	polietilenă	polietilenă	PVC	PVC
De, mm	10,14	8,25	6,25	4,16	2,61
Di, mm	7,20	5,83	3,83	2,46	1,18
S, mm	1,47	1,21	1,21	0,85	0,715
*L**, mm	9,97	8,34	6,17	4,54	2,67
ρ_p, kg/m^3	844	844	825	1130	1130
ρ_{pv}, kg/m^3	253	264	308	446	540
ε_0	0,7	0,687	0,626	0,605	0,520
A_{sp}, m^2/m^3	475	617	821	1120	1755
D_p, mm	9,12	7,5	6,08	4,24	2,78
Φ**	0,415	0,428	0,495	0,51	0,603

* La confecţionarea inelelor au rezultat valori diferite pentru lungime, însă diferenţele nu depăşeau 2% faţă de diametru, în cazul inelelor din polietilenă, şi 9%, în cazul inelelor din PVC. Valorile *L* din tabel reprezintă valori medii obţinute din măsurarea a 50 de inele din fiecare tip cu ajutorul unui micrometru optic.

** În literatură există şi alte moduri de exprimare a factorului de formă, de exemplu: $\varphi = \frac{1}{\Phi}$, $\Phi' \frac{1}{\Phi^2}$ etc. [1,8,9,15,20].

2. Instalaţia experimentală de laborator

Instalaţia de laborator folosită pentru studiul hidrodinamic al fluidizării inelelor din material plastic este prezentată în figura 1. Ea se compune din:

— Suflantă de aer *1* cu un debit maxim de 200 m^3/h şi o presiune maximă de refulare de 500 mm H_2O.

— Conductă de refulare a aerului *2* cu un diametru interior $di = 50$ mm.

— Ventil de reglare a debitului de aer refulat *3*.

— Dispozitiv de măsurare a debitului de aer *4* pe bază de diafragmă.

— Manometru diferenţial *5* pentru măsurarea căderii de presiune prin diafragmă.

— Fluidizator de sticlă *6* cu diametrul interior $Di = 100$ mm şi lungimea $L = 500$ mm.

— Manometru diferenţial pentru *7* măsurarea căderii de presiune în stratul de inele; pentru obţinerea unor rezultate cît mai exacte, priza inferioară a manometrului diferenţial a fost conectată la patru puncte de preluare simultantă a presiunii, montate în imediata vecinătate a grilei (fig. 2).

— Umplutură formată din inele din material plastic *8*.

— Sită pentru susţinerea umpluturii şi distribuţia uniformă a aerului, avînd orificii cu dimensiuni de 2,5 × 2,5 mm şi o secţiune liberă de 83% *9*.

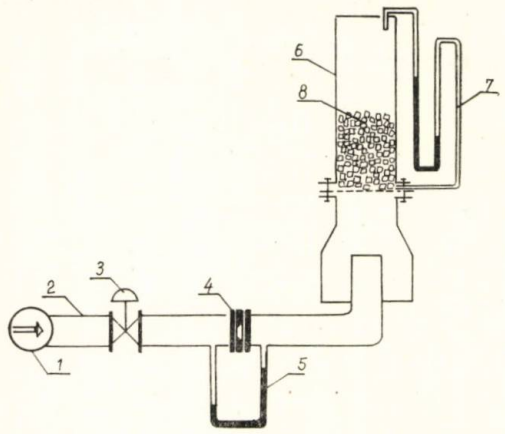


Fig. 1. Instalaţia de laborator pentru studiul hidrodinamic al fluidizării inelelor din material plastic cu aer.

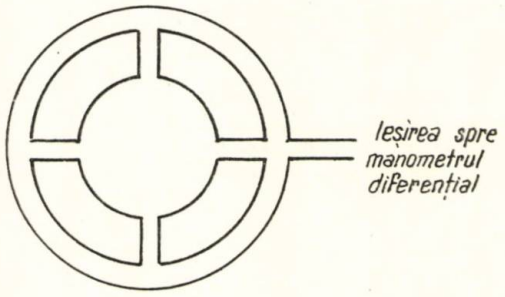


Fig. 2. Dispunerea prizelor de presiune.

3. Determinări experimentale privind hidrodinamica fluidizării inelelor din material plastic

Experienţele efectuate cu instalaţia din figura 1, au avut drept scop obţinerea unor date privind căderea de presiune în stratul fluidizat format din inele de material plastic, viteza minimă de fluidizare şi corelaţia dintre viteza de fluidizare şi gradul de expandare a stratului. Aceste experienţe s-au efectuat cu toate cele cinci tipuri de inele şi cu înălţimi diferite ale stratului iniţial, şi anume: pentru inele de tip 1,2 şi 4 s-au folosit înălţimi ale stratului de 6, 10 şi 14 cm, iar pentru inele de tip 3 şi 5—înălţimi de 6 şi 10, respectiv 6 cm.

Parametrii hidrodinamici studiaţi pentru cele cinci tipuri de inele au fost:

1) căderea de presiune;
2) viteza minimă de fluidizare;
3) gradul de expandare (porozitate) a stratului.

4. Interpretarea şi prelucrarea matematică a datelor experimentale

4.1. *Căderea de presiune în stratul fluidizat*

Datele experimentale referitoare la variaţia căderii de presiune cu viteza gazului în stratul fix şi în stratul fluidizat au fost reprezentate grafic în diagrame semilogaritmice de tipul celor din figurile 3 şi 4.

Pe baza acestor reprezentări se pot face următoarele constatări:

— curbele de variaţie a căderii de presiune în stratul fix şi în stratul fluidizat de inele au forma celor indicate de literatură;

— valorile căderii de presiune în stratul fix sînt în concordanţă cu cele calculate prin diverse relaţii recomandate de literatură;

— căderea de presiune în stratul fluidizat este egală cu greutatea stratului. Diferenţe mai mari faţă de această regulă (valori experimentale mai mici ale căderii de presiune faţă de cele date de relaţia 1) se observă în cazul inelelor cu dimensiuni mai mici şi aceasta se explică atît prin formarea de canale în stratul fluidizat, datorită dimensiunilor mari ale orificiilor sitei de distribuţie în comparaţie cu dimensiunile inelelor, cît şi prin aglomerarea particulelor, fenomen observat la inelele de dimensiuni mici.

$$\Delta P_c = H(1 - \varepsilon_0)\ (\rho_p - \rho_f)\ g \qquad (1)$$

— Curba 2 din figura 4, care redă variaţia căderii de presiune la trecerea de la strat fluidizat la strat fix, diferă de curba iniţială de trecere de la strat fix la strat fluidizat, în funcţie de gradul de refacere a stratului fix iniţial. Datorită acestui fapt încercările repetate nu au condus la reproducerea întocmai a primei curbe de întoarcere, dar valorile obţinute s-au plasat în imediata apropiere a acesteia.

4.2. *Viteza minimă de fluidizare*

Drept viteză minimă de fluidizare s-a considerat viteza gazului corespunzătoare punctului de discontinuitate de pe curba de variaţie a căderii de presiune. Pentru cele cinci tipuri de inele vitezele minime de fluidizare sînt date în tabelul 2. Aceste date au fost comparate cu cele obţinute din diverse relaţii şi metode teoretice sau empirice indicate în literatură. Unele dintre aceste relaţii au fost modificate, dezvoltate şi adaptate la inelele din material plastic de tipul inelelor Raschig.

În literatură sînt prezentate mai multe relaţii pentru calculul vitezei minime de fluidizare specifice diferitelor regimuri de curgere (laminar, intermediar şi turbulent), diferitelor materiale de umplutură şi diferiţilor agenţi de fluidizare (gaze sau lichide). Puţine sînt, însă, relaţiile cu caracter mai general, aplicabile indiferent de regimul de curgere, materialul de umplutură sau agentul de fluidizare.

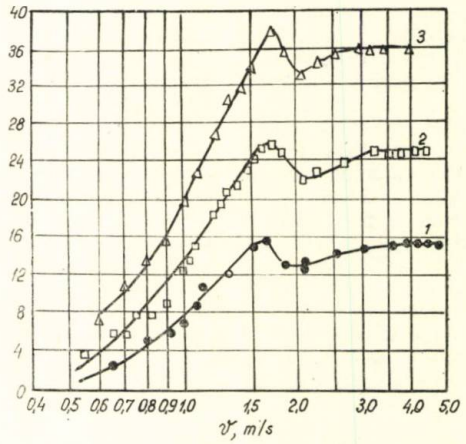


Fig. 3. Curbele de fluidizare pentru inelele de tip 1; *1* — H_0 = 6 cm; *2* — H_0 = 10 cm; *3* — H_0 = 14 cm.

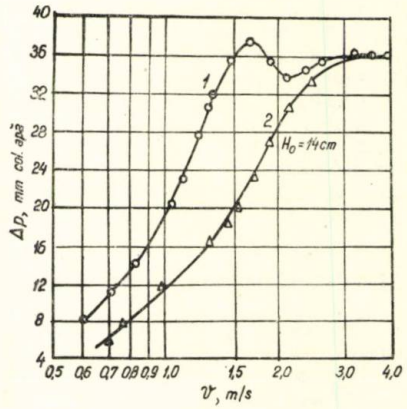


Fig. 4. Curbele de fluidizare pentru inelele de tip 1; *1* — curba de pornire; *2* — curba de întoarcere.

Tabelul 2

Tipul inelului	Debit minim de fluidizare, m³/h	Viteza minimă de fluidizare, m/s	Porozitatea minimă, ε_{min}
1	47,5	1,67	0,744; 0,753
	48,5	1,72	0,740; 0,753
	50,0	1,75	0,760; 0,765
2	41,0	1,45	0,735; 0,740
	41,5	1,47	0,730
	41,2	1,46	0,750
	42,5	1,50	0,757
3	34,5	1,22	0,678
	36,0	1,28	0,671
4	30,0	1,05	0,645; 0,665
	31,0	1,08	0,650; 0,645
5	20,6	0,72	0,555; 0,565

În cele ce urmează se vor prezenta cîteva relaţii şi metode de calcul al vitezei minime de fluidizare în regim turbulent, care au fost încercate în cazul inelelor din material plastic. Unele dintre aceste relaţii au fost prelucrate, dezvoltate, completate şi adaptate la fluidizarea inelelor în scopul măririi preciziei şi gradului de generalizare sau al uşurării calculului.

— *Relaţia lui Leva* [10]

Viteza obţinută din egalarea căderii de presiune în strat fix cu căderea de presiune în strat fluidizat (1) este recomandată de Leva drept viteză minimă de fluidizare:

$$v_{min}^2 = \frac{D_p \Phi^{3-n}}{2f} \times \frac{(\rho_p - \rho_f) g}{\rho_f} \times \frac{\varepsilon_{min}^2}{(1 - \varepsilon_{min})^{2-n}} \quad (2)$$

Rezolvarea acestei ecuaţii se face prin încercări succesive: pentru un ε_{min} dat se presupune o viteză minimă de fluidizare, se calculează *Re* şi în funcţie de valoarea acestuia, se citesc *f* şi *n* din graficul 5, după care se calculează v_{min} cu (2); calculul se repetă pînă la verificarea valorii v_{min} presupuse.

Întrucît calculul vitezei minime de fluidizare implică cunoaşterea factorului de frecare *f*, a cărui variaţie cu Re depinde de felul umpluturii, s-a căutat, pe baza datelor experimentale din figura 4 şi a altora similare, precum şi din datele tabelului 2, să se stabilească o curbă de variaţie a factorului de frecare cu Re şi pentru inele din material plastic de tipul inelelor Raschig. În acest sens s-a calculat factorul de frecare *f* pentru diferite perechi de valori cădere de presiune — viteză gaz, respectiv viteză minimă de fluidizare. Rezultatele obţinute au fost reprezentate grafic în diagrama din figura 5. Din această reprezentare se observă că punctele obţinute cad pe curba specifică granulelor de MgO. De aceea, pentru calculul căderii de presiune într-un strat fix de inele din material plastic sau pentru calculul vitezei minime de fluidizare recomandăm folosirea acestei curbe.

— *Relaţia lui Suciu şi Schorr* [17]

$$\lambda = 2\,(1 - \varepsilon_{min})\,Ar_m\,Re_{m,\,min}, \quad (3)$$

unde:

$$Re_{m,\,min} = \frac{v_{min}\, l}{\varepsilon_{min} \nu};$$

$$Ar_m = \frac{l^3 g}{\nu^2} \times \frac{\rho_p - \rho_f}{\rho_f};$$

λ este factorul de frecare;

l* — raza hidraulică aplicată în curgerea prin medii poroase care, prin definiţie, este egală cu $\varepsilon V/S$;

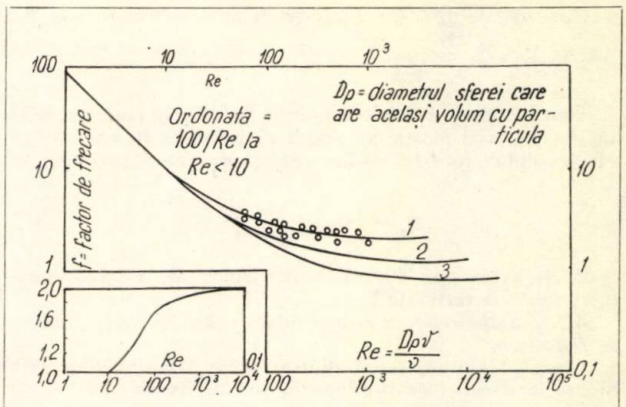


Fig. 5. Variaţia factorului de frecare *f* şi a exponentului *n* cu numărul Re;

1 — granule de MgO; *2* — granule de alumină ş.a. *3* — ciment, porţelan, sticlă; 0 — puncte experimentale obţinute cu inelele din material plastic.

V — volumul stratului;

S — suprafaţa spălată de fluid.

Pentru gaze, cînd Re$\geqslant$2

$$\lambda = \frac{6{,}2\varphi^{1,46}}{Re_m^{0,46}} \quad (4)$$

iar ecuaţia (3) devine:

$$Ar_m\, Re_{m,\,min}^{-1,54} \left(\frac{1 - \varepsilon_{min}}{\varphi^{1,46}} \right) = 3{,}1 \quad (5)$$

unde φ reprezintă factorul de formă a particulelor care, pentru nisipuri, se calculează cu o relaţie dată de autori în funcţie de diametrul mediu al particulelor considerate ca medie aritmetică a intervalului de sită **.

În cazul particulelor nesferice cu geometrie uniformă (cilindri, discuri, inele, şei etc.) unde este posibil calculul rapid al suprafeţei specifice *Asp* exprimată în m²/m³ de umplutură, raza hidraulică poate fi exprimată mai exact sub forma:

$$l = \frac{\varepsilon V}{S} = \frac{V}{A_{Sp} V_0} \quad (6)$$

unde V_o reprezintă volumul stratului fix.

Dacă se ţine seamă de corelaţia care există între înălţimea şi porozitatea stratului fix (H_0, ε_0) şi a stratului fluidizat (H, ε):

$$H_o\,(1 - \varepsilon_0) = H(1 - \varepsilon) \quad (7)$$

ecuaţia (6) devine:

$$l = \frac{1 - \varepsilon_0}{A_{Sp}} \times \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} = D_{ech.} \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}, \quad (8)$$

unde D_{ech} reprezintă un diametru echivalent.

În acest caz:

$$Ar_m = \frac{D_{ech}^3 g}{\nu^2} \times \frac{\rho_p - \rho_f}{\rho_f} \left(\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \right)^3 = Ar \left(\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \right)^3 \quad (9)$$

iar:

$$Re_m = \frac{v\, D_{ech}}{\nu \varepsilon} \times \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} = \frac{Re}{1 - \varepsilon}. \quad (10)$$

Introducînd aceste valori în (5) şi înlocuind pe ε cu ε_{min} rezultă:

$$Re_{min} = \frac{0{,}48\, \varepsilon_{min}^{1,95}}{(1 - \varepsilon_{min})^{0,3}\, \varphi^{0,948}}\, Ar^{0,65}. \quad (11)$$

* Pentru particule sferice $l = \frac{D}{6(1-\varepsilon)}$, unde D reprezintă diametrul sferei.

** Acest diametru a fost folosit şi în calculul razei hidraulice.

Condiția de aplicare a acestei relații este ca $Re_{min} \geqslant 2$ sau $Ar \geqslant 8{,}99 \frac{(1-\varepsilon_{min})^2}{\varepsilon_{min}^3} \varphi^{1,46}$.

Datele experimentale obținute la fluidizarea cu aer a inelelor din material plastic au arătat că folosirea în ecuația (11) a factorului de formă a lui Javoronkov φ_j, definit prin ecuația:

$$\varphi_j = \left(0{,}207 \frac{A_p}{V_p^{2/3}}\right)^{1/2} \tag{12}$$

unde A_p reprezintă suprafața particulei, iar V_p — volumul ei, conduce la rezultate bune.

4.2.1. *Stabilirea unei relații noi de calcul al vitezei minime de fluidizare.*

Concordanța excelentă dintre datele experimentale referitoare la căderea de presiune în stratul fix de inele și cele calculate cu ecuația lui Brownele [5]:

$$\Delta P = \frac{f F_f H v^2 \rho_f}{2 D_p} \tag{13}$$

a condus la ideea stabilirii unei relații de calcul al vitezei minime de fluidizare din egalarea acestei ecuații cu cea a căderii de presiune în stratul fluidizat:

$$\frac{f F_f H v^2 \rho_f}{2 D_p} = H(1-\varepsilon_{min})(\rho_p - \rho_f) g \tag{14}$$

respectiv:

$$v_{min}^2 = \frac{2 D_p (1-\varepsilon_{min})(\rho_p - \rho_f) g}{f F_f \rho_f} \tag{15}$$

unde:

D_p este diametrul particulei; pentru particule de aceeași dimensiune, D_p reprezintă diametrul de cernere (în cazul inelelor, D_p = diametrul exterior), iar pentru un amestec de particule de diferite dimensiuni D_p reprezintă diametrul particulei, care are o suprafață egală cu suprafața medie a particulelor;

f — factor de frecare dependent de $Re = \frac{D_p F_{Re} v}{\nu}$;

F_{Re} — factor inclus în Re pentru modificarea lui D_p, dependent de porozitatea ε și sfericitatea Φ;

F_f — factor de corecție a factorului de frecare dependent de porizitatea ε și sfericitatea Φ.

Calculul vitezei minime de fluidizare cu această relație se face prin încercări succesive în felul următor: pentru un ε_{min} dat se presupune o viteză, se calculează Re și se citesc factorii F_f și F_{Re} din graficele respective, după care se calculează

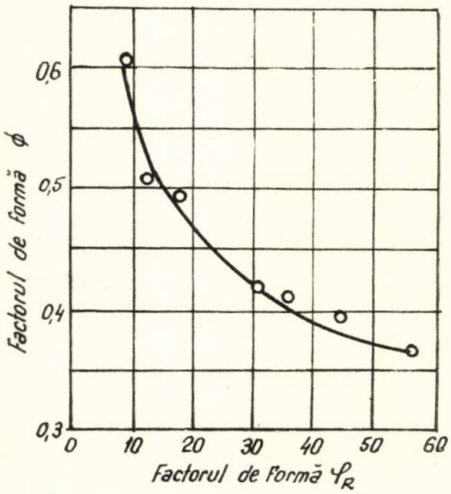


Fig. 6. Variația factorului de sfericitate ∅ cu factorul de formă φ_k.

v_{min} din (15); acest calcul se repetă pînă la verificarea vitezei presupuse.

Pentru evitarea acestui calcul iterativ s-a căutat să se exprime factorul de frecare f în funcție de numărul Arhimede. În acest scop s-au efectuat următoarele operații matematice:

$$D_{in}\ Re_{min} = \frac{D_p F_{Re} v_{min}}{\nu} \text{ rezultă } v_{min} = \frac{Re_{min}\,\nu}{D_p F_{Re}}.$$

Introducînd această valoare în (15) și explicitînd în f se obține:

$$f = \frac{2F_{Re}^2 (1-\varepsilon_{min})}{F_f} \times \frac{D_p^3 g (\rho_p - \rho_f)}{\nu^2 \rho_f} \times \frac{1}{Re_{min}^2} \tag{16}$$

sau:

$$f = \frac{2F_{Re}^2 (1-\varepsilon_{min})}{F_f} \times \frac{Ar}{Re_{min}^2} = 2\frac{Ar_m}{Re_{min}^2}, \tag{17}$$

unde Ar_m reprezintă numărul Arhimede modificat.

Curba de variație a factorului de frecare f cu Re a fost împărțită în trei domenii distincte, unde variația lui Re_m cu f s-a considerat liniară, fără a implica erori. Astfel:

— pentru domeniul 1: $10 \leqslant Re_{min} \leqslant 500$, $f = 64{,}5\ Re_{min}^{-1,01})$ (18;

— pentru domeniul 2: $500 \leqslant Re_{min} \leqslant 4\,000$,

$$f = 3{,}415\ Re_{min}^{-0,536} \tag{19}$$

— pentru domeniul 3: $4.000 \leqslant Re_{min} \leqslant 400\,000$,

$$f = 0{,}2765\ Re_{min}^{0,233}. \tag{20}$$

Introducînd aceste valori pentru f în (17) rezultă:

— pentru domeniul 1: $316 \leqslant Ar_m \leqslant 1{,}5.10^4$,

$$Re_{min} = 0{,}0301\ Ar_m^{1,01}; \tag{21}$$

— pentru domeniul 2: $1{,}5.10^4 \leqslant Ar_m \leqslant 3{,}23.10^5$,

$$Re_{min} = 0{,}695\ Ar_m^{0,683}; \tag{22}$$

— pentru domeniul 3: $3{,}23.10^5 \leqslant Ar_m \leqslant 1{,}18.10^9$,

$$Re_{min} = 3{,}065\ Ar_m^{0,566}. \tag{23}$$

Cu aceste relații calculul vitezei minime de fluidizare este foarte simplu și decurge în felul următor: pentru un ε_{min} dat se calculează Ar_m, și în funcție de valoarea acestuia Re_{min}, din care se scoate viteza minimă de fluidizare.

Relațiile de calcul al vitezei minime de fluidizare prezentate pînă acum, alături de alte relații [1, 2, 6, 8, 13], au fost încercate pe cele cinci tipuri de inele din material plastic, rezultatele obținute fiind comparate cu cele experimentale.

Pe baza acestor încercări și rezultate se pot face următoarele aprecieri:

— Pentru estimarea factorului de frecare f ce intră în ecuația lui Leva (2), se recomandă, în cazul fluidizării inelelor din material plastic, folosirea curbei *1* din figura 5.

— Cu toate că a fost dedusă pe baza datelor experimentale referitoare la fluidizarea cu lichide, ecuația lui Ghosal și Mukerijea [8] dă rezultate bune și la fluidizarea cu gaze, dacă în locul factorului de formă φ_G se introduce factorul de forma Φ. Încercările făcute cu alte relații recomandate pentru fluidizarea cu lichide au dat rezultate complet diferite.

— Deși nu conține ca variabilă porozitatea minimă ε_{min} (valoare ce trebuie stabilită experimental sau estimată aproximativ din corelații empirice), relația lui Beilin [2] a dat rezultate excelente, abaterea-medie absolută față de datele experimentale fiind de numai 5%.

— Relația lui Akopian și Kasatkin [1], coroborată cu graficul 6, de corelare a factorului de formă φ_k (stabilit experimental) cu factorul de formă Φ (calculat din dimensiunile particulei) a condus de asemenea la rezultate bune [16].

— Relațiile de calcul al vitezei minime de fluidizare rezultate din egalarea căderii de presiune în stratul fix cu căderea de presiune în stratul fluidizat [2, 11, 21—23] dau rezultate similare între ele, abaterea-medie absolută fiind de 15%.

— Exactitatea relațiilor sau metodelor de calcul al parametrilor minimi de fluidizare (v_{min} sau ε_{min}) bazate pe viteza de plutire (sedimentare) v_p a unei particule individuale

Tabelul 3

Tipul inelului	v_p, m/s [19]	v_p, m/s [12]
1	3,87	4,96
2	3,50	4,55
3	3,20	4,3
4	3,20	4,24
5	2,82	3,76

[6, 13], depinde de exactitatea obținerii acestei viteze (tabelul 3), care la rîndul ei depinde de exactitatea datelor referitoare la variația factorului de frecare f_D cu numărul Re și a factorului de forma Φ. Astfel, în cazul folosirii datelor lui Waddel [19] pentru calculul factorului f_D, concordanța cu datele experimentale este excelentă, abaterea-medie fiind de numai 6,8% în cazul metodei Rașeev [13] și de 10,1% în cazul relațiilor lui Dobrinescu [6]. Folosirea datelor lui Pettyjohn și Christiansen [12] referitoare la f_Δ ($f_D = 5{,}31-4{,}88\ \Phi$), conduce la abateri mult mai mari * — Diferențele obținute la aplicarea relațiilor date, la inelele din material plastic cu dimensiuni relativ mari, în regim turbulent, nu sînt exagerate, rezultate asemănătoare fiind prezentate și de Leva [10] în cazul particulelor de dimensiuni mici în regim laminar.

4.3. *Viteza de fluidizare*

Cînd viteza agentului de fluidizare v devine mai mare decît viteza minimă de fluidizare v_{min}, stratul se dilată omogen sau neomogen, corespunzător cu creșterea vitezei fluidului. Distanțele dintre particule se măresc, astfel încît rezistența fiecărei particule rămîne egală cu greutatea ei și datorită acestui fapt ea se menține în stare suspendată.

Gradul de expandare a stratului în funcție de viteza de fluidizare a fost studiat de mulți cercetători, care pe baza prelucrării datelor experimentale sau pe baza unor considerații teoretice au stabilit diverse corelații între porozitatea sau înălțimea stratului fluidizat și viteza de fluidizare.

În această lucrare s-a studiat fluidizarea cu aer a celor cinci tipuri de inele pe un domeniu de variație a porizității stratului de la $\varepsilon = \varepsilon_{min}$ pînă la $\varepsilon = 0{,}95$. Pentru obținerea unor date cît mai concludente, s-au folosit înălțimi diferite pentru stratul fix (6, 10 și 14 cm).

Experiențele efectuate au arătat că fluidizarea cu aer a celor cinci tipuri de inele reprezintă o fluidizare tipic neomogenă caracterizată prin fenomene de pistonare, fluctuații, aglomerări de particule etc.

Datele și observațiile experimentale au arătat că atît fenomenele de pistonare și fluctuații, cît și cele de perete cresc ca intensitate odată cu creșterea înălțimii stratului fix.

Fenomenul de pistonare apare intens cînd raportul $H/D_p > 1{,}4$. Pentru valori, $1{,}4 \geqslant H/D_p \geqslant 1{,}0$ fenomenul de pistonare apare în domeniul de viteză cuprins între 1,1 v_{min} și 2,0 v_{min} pentru inele de tip 1,2 și 3 și între 1,1 v_{min} și 3,0 v_{min} pentru inele de tip 4 **. Această diferență (domeniul mult mai mare de existență a pistonării pentru inele de tip 4) credem că se datorește diferenței de densitate dintre inelele de tip 1,2 și 3 ($\rho_p = 844$ kg/m³) și inelele de tip 4 ($\rho_p = 1130$ kg/m³).

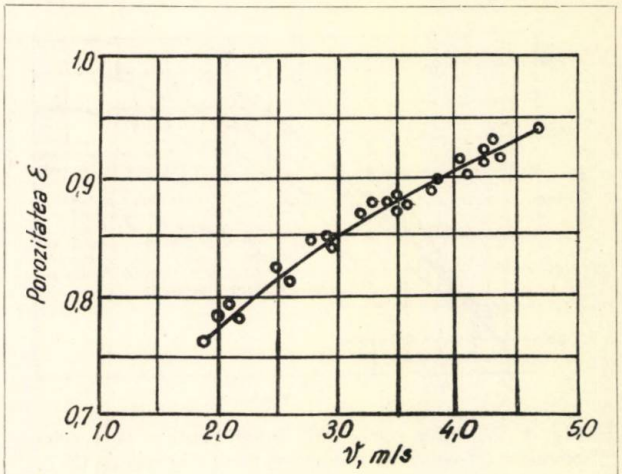


Fig. 7. Variația porozității stratului cu viteza de fluidizare pentru inelele de tip 1.

La inelele de tip 4 și 5 s-au observat fenomene de aglomerare (formare de agregate) a particulelor spre baza coloanei, care măreau gradul de neomogenitate a stratului fluidizat.

În ceea ce privește fenomenul de fluctuație, mai concret raportul de fluctuații, acesta a rezultat mult mai mic (1,05—1,2) decît cel dat de Leva [10], cu toate că diametrele particulelor sînt mult mai mari decît în cazurile arătate de el. Aceasta credem că se datorește faptului că densitatea particulelor din graficul dat de Leva este mult mai mare decît a inelelor și, deci, raportul ρ_p/ρ_f este mult mai mare, ceea ce favorizează pistonările și fluctuațiile.

Fluctuațiile nivelului superior al stratului nu erau continue ci intermitente, astfel încît între două fluctuații succesive exista o perioadă mică de timp (circa 5 s) în care stratul se stabiliza, iar nivelul superior al acestuia rămînea practic constant. Acest nivel a fost folosit la calculul porozității medii a stratului fluidizat.

Perechile de valori viteză — porozitate, pentru cele cinci tipuri de inele, sînt reprezentate grafic în figura 7.

Dependența dintre cele două variabile v și ε a fost aproximată prin polinomul de forma:

$$\varepsilon = \sum_{i=0}^{n} a_i v_i, \qquad (24)$$

Tabelul 4

Tipul inelului	a_0	a_1	a_2	a_3
1	$5{,}241 \cdot 10^{-1}$	$1{,}752 \cdot 10^{-1}$	$-2{,}827 \cdot 10^{-2}$	$2{,}059 \cdot 10^{-3}$
2	$4{,}237 \cdot 10^{-1}$	$3{,}164 \cdot 10^{-1}$	$-7{,}553 \cdot 10^{-2}$	$7{,}007 \cdot 10^{-3}$
3	$5{,}411 \cdot 10^{-1}$	$1{,}220 \cdot 10^{-1}$	$5{,}056 \cdot 10^{-3}$	$-1{,}682 \cdot 10^{-3}$
4	$5{,}263 \cdot 10^{-1}$	$7{,}172 \cdot 10^{-2}$	$3{,}263 \cdot 10^{-2}$	$-6{,}355 \cdot 10^{-3}$
5	$2{,}869 \cdot 10^{-1}$	$4{,}476 \cdot 10^{-1}$	$-1{,}095 \cdot 10^{-1}$	$1{,}014 \cdot 10^{-2}$

coeficienții a_i fiind determinați prin metoda celor mai mici pătrate; în acest scop s-a folosit un program de calcul al ecuațiilor de regresie scris în limbajul Fortran IV (tabelul 4).

Datele experimentale reprezentate prin curbele $\varepsilon = f(v)$ din figura 7 au fost comparate cu cele rezultate din relațiile lui Akopian și Kasatkin, complectate cu graficul 6, relațiile lui Dobrinescu [6], din graficul lui Rașeev [13],

* Deși cu valorile v_p calculate din graficul lui Waddel s-au obținut concordanțe foarte bune cu valorile experimentale ale vitezei minime de fluidizare, datele lui Pettyjohn și Christiansen conduc la valori mult mai verosimile, deoarece la fluidizarea inelelor (vezi paragr. 4.3) au rezultat viteze de fluidizare mai mari decît vitezele v_p calculate după Waddel.

** Acest domeniu credem că ar fi fost specific și inelelor de tip 5, dacă s-ar fi lucrat cu $H = 10$ cm.

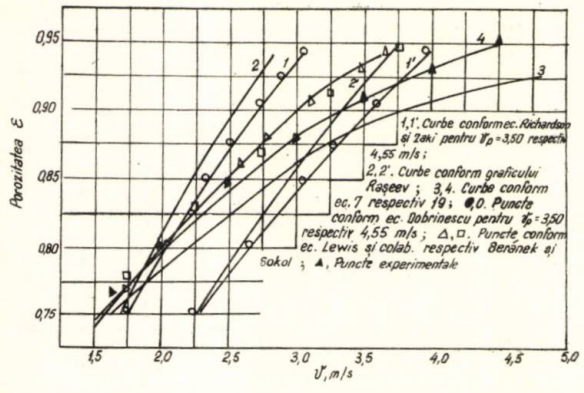


Fig. 8. Variația porozității experimentale și a celei calculate cu viteza de fluidizare, pentru inelele de tip 2.

relația [19], relația lui Richardson și Zaki [14], Lewis și colaboratorii [11] și Baranek și Sokol [3] (fig. 8).

Din compararea datelor experimentale cu cele calculate, au rezultat următoarele concluzii:

— Aplicarea relațiilor fluidizării omogene la fluidizarea neomogenă duce la abateri mari, porozitățile obținute din aceste relații, pentru o viteză dată, fiind mult mai mari decît cele observate experimental, mai ales în domeniul vitezelor mai mari decît viteza minimă.

— Folosirea corelațiilor ce conțin viteza de plutire prezintă dezavantajul că pînă în prezent nu există date sau relații precise de calcul al acestei viteze pentru particule de formă diferită de cea sferică, și, ca urmare, imprecizia în estimarea vitezei de plutire va mări și imprecizia relației $\varepsilon = f(v)$. Datele experimentale din această lucrare arată că vitezele de plutire calculate după Pettyjohn și Christiansen [12] sînt mult mai apropiate de realitate.

— Valorile rezultate din relația lui Akopian și Kasatkin [1] concordă cu datele experimentale pînă la un grad de expandare corespunzător vitezei $v = 2\ v_{min}$. La valori mai mari ale vitezei, creșterea porozității stratului este mai mică decît cea observată experimental, cu excepția inelelor de tip 1, unde creșterea este mai mare.

— Relația lui Beranek și Sokol [3], specifică fluidizării neomogene, dă o concordanță mai bună cu datele experimentale (mai ales în domeniul $v < 2\ v_{min}$) decît relațiile specifice fluidizării omogene. Nu același lucru se poate spune despre relația lui Lewis și colaboratorii [11] care conduce la valori mult diferite față de cele experimentale, în funcție de tipul inelului. Considerăm că această discordanță între rezultate se datorește și faptului că aplicînd această ecuație (stabilită pe baza datelor experimentale referitoare la fluidizarea neomogenă a particulelor sferice) fluidizării inelelor nu s-a ținut seamă de factorul de formă a acestora. Rezultate în totală neconcordanță cu datele experimentale s-au obținut cu relația lui Brotz [4] pentru fluidizarea neomogenă, mai ales în domeniul $\varepsilon/\varepsilon_{min} > 1{,}15$.

— Cele mai bune rezultate au fost obținute cu relația [11], care dă o concordanță deosebit de bună cu datele experimentale pe întregul domeniu de fluidizare, cu excepția domeniului de fluidizare a inelelor de tip 1, cuprins între v_{min} și 1,5 v_{min}, unde concordanța este mai slabă.

Din prezentarea corelațiilor $\varepsilon = f(v)$ pentru fluidizarea omogenă și neomogenă, se constată că cei mai frecvenți parametri sînt: ε_{min}, v_{min}, v_p, D_p etc. Prezența în aceste corelații a parametrilor ε_{min}, v_{min} și v_p este binevenită, deoarece aceștia delimitează domeniul de existență a stratului fluidizat. În lipsa unor date și relații precise de calcul al vitezei de plutire, corelațiile care cuprind numai perechea de valori ε_{min}, v_{min} devine mai interesante, deoarece pentru obținerea acesteia dispunem de date, relații și metode destul de precise. În această direcție s-a căutat să se coreleze datele experimentale rezultate la fluidizarea cu aer a inelelor din material plastic.

Reprezentînd grafic valorile privind variația raportului dintre înălțimea stratului corespunzător fluidizării minime H_{min} și înălțimea stratului fluidizat H, cu raportul $(v - v_{min})/v$, rezultă, pentru cele cinci tipuri de inele, două curbe: una specifică inelelor de tip 1, 2 și 3, iar cealaltă inelelor de tip 4 și 5 (fig. 9).

Pe baza datelor din literatură [3, 11] și a încercărilor efectuate de autor, s-a constatat că diferența dintre aceste curbe se datorește diferenței de factor de formă dintre particule. De aceea, reprezentarea grafică a variației raportului H_{min}/H cu produsul $[(v - v_{min})/v]\ \varphi_j^{0,5}$ în coordonate rectangulare sau logaritmice duce la o singură curbă (fig. 10 și 11).

Din figura 11 rezultă că la valori mici ale raportului $[(v - v_{min})/v]\ \varphi_j^{0,5}$ raportul H_{min}/H variază puțin față de unitate, iar la valori mai mari de 0,2 aceasta începe să scadă rapid, datorită creșterii bruște a înălțimii stratului fluidizat H; la valori $[(v - v)/v_{min}]\ \varphi_j^{0,5}$ mai mari de 0,7, raportul H_{min}/H continuă să scadă la variații foarte mici ale abscisei. Datorită acestui fapt citirea pe diagrama logaritmică, în porțiunile extreme ale curbei, este mai puțin precisă decît pe diagrama rectangulară.

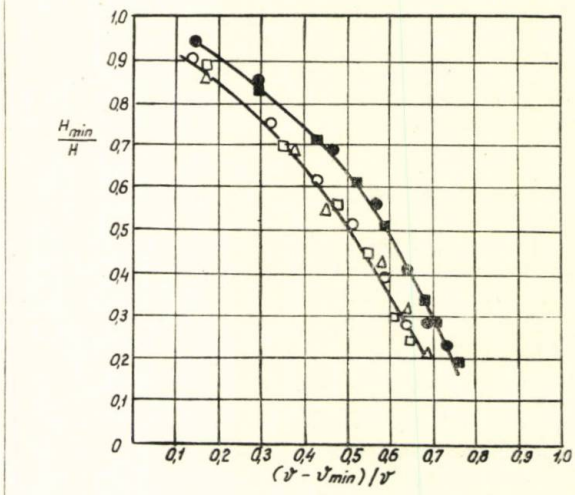


Fig. 9. Variația gradului de expandare a stratului fluidizat cu raportul $(v - v_{min})/v$ pentru cele 5 tipuri de inele.

0 — inele tip *1*; — — inele tip *2*; Δ — inele tip *3*; ▲ — inele tip *4*; ● — inele tip *5*.

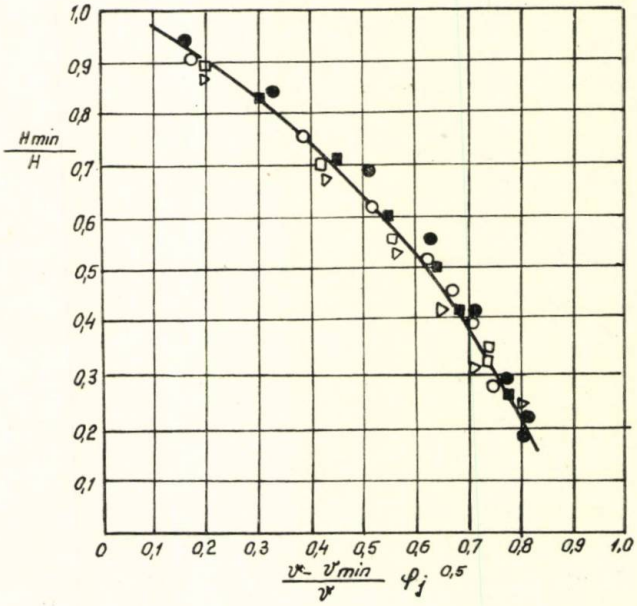


Fig. 10. Variația gradului de expandare a stratului fluidizat cu produsul $[(v - v_{min})/v]\ \varphi_j^{0,5}$ în coordonate rectangulare.

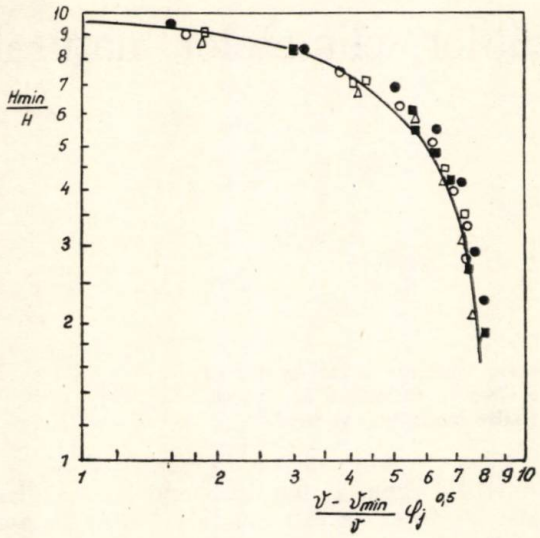


Fig. 11. Variația gradului de expandare a stratului fluidizat cu produsul $[(v - v_{min})/v]\ \varphi_j^{0,5}$ în coordonate logaritmice.

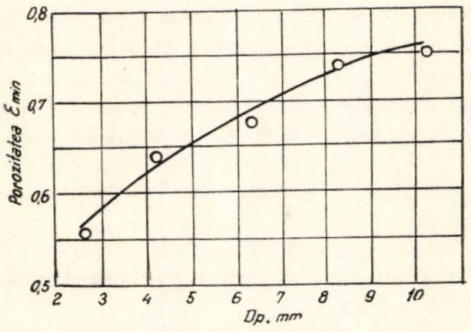


Fig. 12. Variația porozității minime a stratului cu diametrul exterior al inelului.

Deși corelația grafică din figurile 9—11 s-a bazat pe datele experimentale rezultate la fluidizarea inelelor din material plastic de diametre relativ mari ($D_p = 2{,}67-10{,}14$ mm), ea verifică foarte bine și datele experimentale ale lui Lewis și colaboratori [11] obținute la fluidizarea cu aer a sferelor din sticlă și catalizator, de diametre mult mai mici ($D_p < 0{,}5$ mm), cu toate că ecuația stabilită de acești autori nu verifică deloc, după cum s-a arătat (fig. 8) datele experimentale din lucrarea de față. Aceasta ne face să credem că prezenta corelație grafică are un caracter mult mai general.

Folosirea graficelor 10 și 11 la calculul fluidizării implică cunoașterea parametrilor minimi ai acesteia. Dacă pentru calculul lui v_{min} se dispune de relații precise, pentru ε_{min} datele sînt mult mai puțin numeroase, iar pentru inele din material plastic, inexistente. De aceea, valorile experimentale prezentate în tabelul 5 și reprezentate grafic în figurile 12 și 13 pot constitui date utile pentru calculul fluidizării. Este interesant de semnalat faptul că, indiferent de porozitatea inițială a stratului și de diametrul inelului, raportul $\varepsilon_{min}/\varepsilon_0$ rămîne practic constant (tabelul 5). Folosirea valorii de 1,076 pentru acest raport la calculul fluidizării inelelor este perfect rezonabilă.

Deci, metodologia de calcul al fluidizării neomogene a inelelor din material plastic sau al altor umpluturi

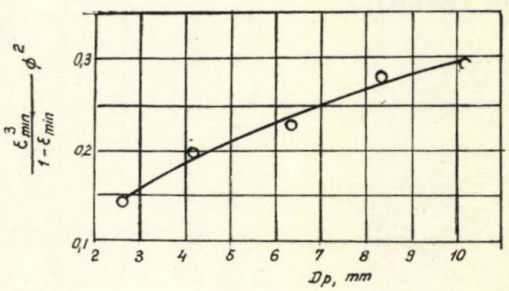


Fig. 13. Variația raportului $[\varepsilon_{min}^3/(1 - \varepsilon_{min})]\ \Phi^2$ cu diametrul exterior al inelului.

Tabelul 5

Tipul inelului	D_p, mm	ε_0	$\varepsilon_{min}/\varepsilon_0$
1	10,14	0,700	1,074
2	8,25	0,687	1,078
3	6,25	0,626	1,076
4	4,16	0,605	1,074
5	2,61	0,520	1,077

cu geometrie variabilă folosind graficul 10 sau 11 ar fi următoarea:

1) se calculează v_{min} cu una din relațiile prezentate în paragraful 4.2;

2) se estimează ε_{min} din graficele 12 și 13 sau din raportul $\varepsilon_{min}/\varepsilon_0 = 1{,}076$ (pentru inele);

3) se calculează, pentru un ε dat, viteza de fluidizare din graficul 10 sau 11.

Bibliografie

1. Akopian, L. A., Kasatkin, A. G. Ghidrodinamika sloia zernistogo materiala, Him. prom., **2**, 1955, p. 30.
2. Beilin, M. I., Him. i tehnol. topliv i masel, **4**, 1961, p. 19.
3. Beranek, I., Sokol, D. Fluidni technika, Praha, 1961, trad. din lb. rusă. Moskva, 1962.
4. Brötz, W. Chem. Ingr. Techn., **24**, 1952, p. 60; **28**, 1956, p. 165.
5. Brownell, L. E., Katz, D. L., Chem. Eng. Progress, **43**, 1947, p. 537.
6. Dobrinescu, D. Rev. Chim., **8**, 1967, p. 480.
7. Giulea, A., Olaru, C. Măsurarea debitelor cu ajutorul diafragmei Ed. tehnică, București, 1956.
8. Ghosal, S. K., Mukherjea, R. N., Brit. Chem. Eng. **17**, nr. 3, 1972, p. 248.
9. Javoronkov, N. M., Furmer, I. E. Ghidrevlicescoe soprotivlenie zornistogo sloia pri malîh skorostiah gazovogo potoka, Trudi MHTI im. Mendeleeva, 12, Moskva, 1952.
10. Leva, M. Fluidization, McGrow-Hill Book Company Inc., New-York 1959.
11. Lewis, W. K., Gilliland, E. R., Bauer, W. C. Ind. Eng. Chem., **41**, 1948, p. 1104.
12. Pettyjohn, E. S., Christiansen, E. B. Chem. Eng. Progr. **44**, 1948, p. 157.
13. Rașeev, S. Influența stratului-limită asupra fluidizării. Teză de doctorat, Inst. de petrol, gaze și geologie, Facultatea de tehnologie — București, 1973.
14. Richardson, J. F., Zaki, W. N. Trans. Inst. Chem. Eng. **32**, 1954, p. 35.
15. Reboux, P. Phénomènes de fluidisation, Association Francaise de Fluidisation, Paris, 1954.
16. Strătulă, C., Transferul de masă în coloana de absorbție cu umplutură în strat fluidizat, Teză de doctorat, Inst. de Petrol și Gaze, Ploiești, 1974.
17. Suciu, Gh., Schorr, V., Rev. de Chim., **9**, 1958, p. 482.
18. Todes, D., Bondareva, A. Him. Nauka i Prom. **2**, nr. 2, 1957, p. 223.
19. Waddel, H., Franklin, J., Inst., **217**, 1934, p. 459, cit. **16**,
20. Zenz, F. A., Othmer, D. F., Fluidization and Fluid-Particle systems, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960.

STANCU ILIE
RODICA ANDONE
MARIA CRĂCIUN

Studiu comparativ al agresivităţilor climatelor naturale

D.C. 620.193.2:669.15

The present paper describes the atmospheric corrosion behaviour of carbon steel in diferent types of natural climate. The data were obtained through a loss weight and electrochemical methods. The influence of relative humidity was studied.

Majoritatea cazurilor de coroziune atmosferică se desfăşoară după mecanismul electrochimic de coroziune sub pelicule subţiri şi foarte subţiri de umiditate. Factorii care guvernează viteza de coroziune în diferite condiţii sînt numeroşi şi nu acţionează toţi în aceeaşi măsură [1, 3]. Astfel, în cazul coroziunii atmosferice, acţiunea cea mai importantă o au: umiditatea, precipitaţiile (ploaie, rouă), temperatura şi fluctuaţiile ei (zi-noapte), natura şi concentraţia poluanţilor. Asupra procesului de coroziune mai pot interveni şi: gradul de severitate al condiţiilor atmosferice în perioada iniţială a expunerii, viteza şi direcţia vîntului, modul şi locul de expunere la coroziune.

În aceste condiţii, determinarea rezistenţei la coroziunea atmosferică este dificilă şi ea presupune încercări de durată. De aceea, pe lîngă expunerea la coroziune direct în climat natural, au fost dezvoltate şi sînt folosite pentru studiul comportării la coroziune o serie de teste accelerate de laborator: ceaţă salină, căldură umedă, încercări în atmosferă de bioxid de sulf. Fiecare test tinde să accentueze unul sau mai mulţi dintre factorii agresivi existenţi în climatul natural şi s-a presupus că rezultatele sînt valabile cel puţin pentru aceste condiţii. Deoarece niciunul din testele enumerate nu poate reproduce toate condiţiile, este dificil să se obţină o corelare absolută între rezultatele unui test accelerat şi acelea ale unei expuneri de durată în climat natural.

Din aceste motive, în prezent există tendinţa de folosire şi a metodelor electrochimice la studiul coroziunii atmosferice, în scopul obţinerii de informaţii suplimentare [4, 6].

În cele ce urmează este prezentat studiul coroziunii atmosferice al oţelului carbon în următoarele tipuri de climat natural:

— industrial;
— marin;
— urban.

1. Modul de lucru

Încercările la coroziune au constat în:

— expuneri de epruvete la coroziune în climat natural pe perioade mai lungi (pînă la 12 luni). Viteza la coroziune a fost urmărită lunar, prin gravimetrie;

— reducerea catodică a straturilor de produşi de coroziune pe epruvetele expuse în climat natural;

Materialul supus la încercări (epruvete cu dimensiunile $70 \times 70 \times 1$) a fost din tablă dublu decapată, cu următoarea compoziţie (%):

C — 0,032; Si — < 0,01; Mn — 0,52; P — 0,01; S — 0,02; Cr — < 0,01; Cu — < 0,01; Ni — < < 0,01

Pregătirea epruvetelor pentru expunere la coroziune a constat dintr-o prelucrare mecanică a suprafeţelor, urmată de degresare, uscare, cîntărire.

După expunerea la coroziune în climat natural la diferite intervale de timp (în general 30 zile) au fost prelevate epruvete pentru determinarea vitezei de coroziune. Urmărirea comportării la coroziune s-a realizat prin:

a) metoda gravimetrică, care a permis determinarea pierderii de greutate ΔG (g/m²) şi a vitezei de coroziune V (mm/an);

b) încercări electrochimice, în care s-au studiat variaţia potenţialului staţionar cu timpul de expunere la coroziune şi comportarea la reducere catodică a straturilor de produşi de coroziune.

Variaţia potenţialelor staţionare a fost urmărită prin imersarea epruvetelor într-o soluţie de 0,1 M Na_2SO_4, pentru coroziunea în climatele industrial şi urban, şi într-o soluţie de 0,1 M NaCl, pentru coroziunea în climat marin.

Reducerea catodică a fost realizată la densitatea de curent constantă de 4mA/cm² în soluţii de 0,1 M sulfat de sodiu, respectiv clorură de sodiu, pînă în momentul cînd a fost atins potenţialul catodic de descărcare a hidrogenului [4, 6]. Timpul scurs pînă în acest moment a fost înregistrat ca timp de reducere catodică, cu ajutorul unui registrator potenţiometric.

Montajul electric folosit a fost de tip intensiostatic (fig. 1), incluzînd o celulă de construcţie specială (fig. 2), care a permis ca încercările electrochimice să fie efectuate direct asupra epruvetelor corodate.

2. Date experimentale, interpretarea lor

În urma prelucrării gravimetrice şi electrochimice a epruvetelor corodate în climat natural după perioade diferite de expunere, au fost obţinute următoarele rezultate.

La imersarea epruvetelor corodate în soluţii de 0,1 M Na_2SO_4 pentru climatele industrial şi urban,

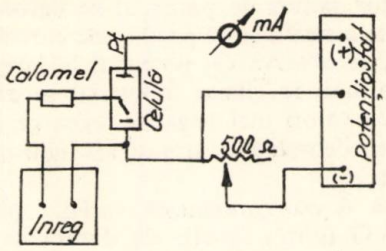


Fig. 1. Montajul electric folosit în studii electrochimice.

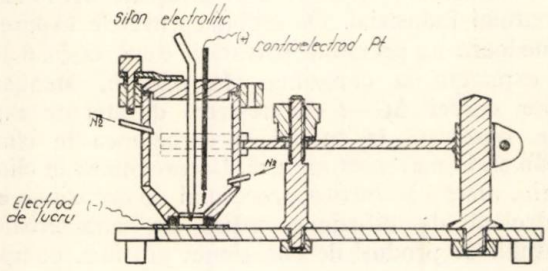


Fig. 2. Celulă pentru încercări electrochimice.

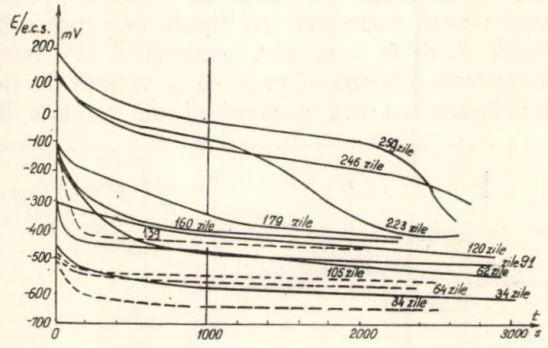


Fig. 3. Variația potențialului la imersarea în soluție de 0,1 M Na_2SO_4, pentru epruvete corodate în climat industrial și urban.

respectiv într-o soluție de 0,1 M NaCl pentru climatul marin, variația potențialelor se prezintă ca în figurile 3 și 4.

Se observă că, indiferent de durata de expunere la coroziune, potențialele au tendința unei ușoare deplasări spre valori mai negative, după care practic nu se mai observă nici o variație, putînd fi considerate staționare.

Pentru a putea observa influența duratei de expunere în climat natural asupra potențialelor, s-au reprezentat (fig. 5) valorile $E_{1000/ecs}$ de potențial atinse după 1000 s de imersie în soluția respectivă, în funcție de durata de expunere la coroziune. În general, este de semnalat că potențialele se deplasează spre valori mai pozitive odată cu creșterea duratei de expunere, lucru valabil pentru toate tipurile de climat natural. Fenomenul se datorește creșterii cantității de produși de coroziune, a gradului de acoperire a metalului cu acești produși. Salturile spre valori mai negative ce apar uneori în variația potențialelor cu durata de expunere, mai ales în climatele marin și urban, arată apariția de rupturi, fisuri în peliculele de produși de coroziune, ca urmare a tensionării

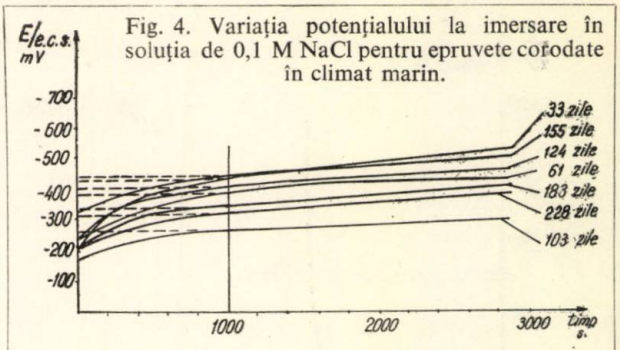


Fig. 4. Variația potențialului la imersare în soluția de 0,1 M NaCl pentru epruvete corodate în climat marin.

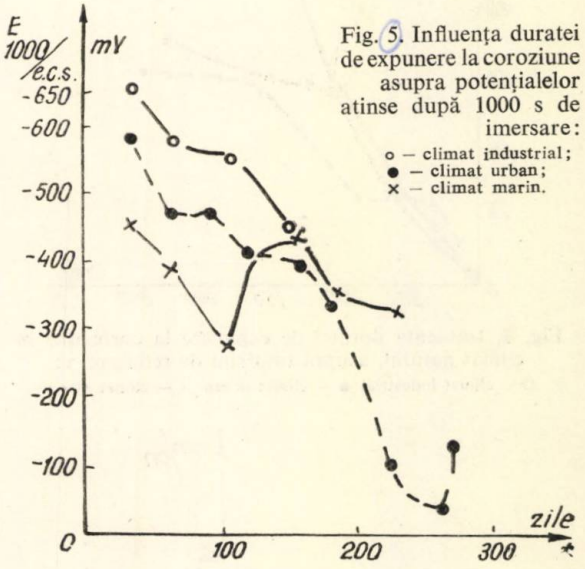


Fig. 5. Influența duratei de expunere la coroziune asupra potențialelor atinse după 1000 s de imersare:
o — climat industrial;
● — climat urban;
× — climat marin.

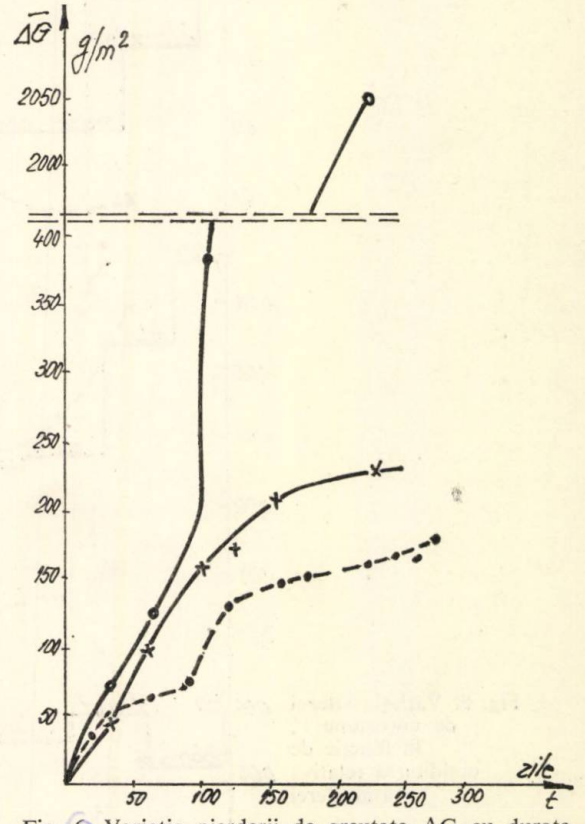


Fig. 6. Variația pierderii de greutate ΔG cu durate de expunere la coroziune în climat natural:
o — climat industrial; ● — climat urban; × — climat marin.

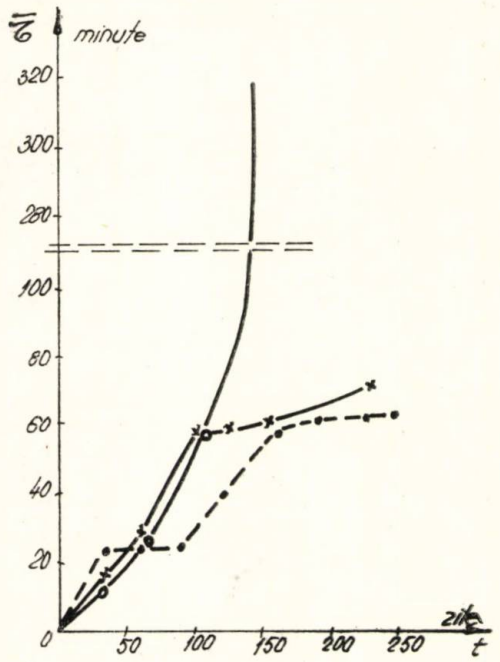


Fig. 7. Influența duratei de expunere la coroziune în climat natural, asupra timpului de reducere τ:
O — climat industrial ● — climat urban × — climat marin

acestora. În cazul coroziunii în climat industrial, lipsa acestor salturi de potențial se datorește structurii diferite a stratului de produși de coroziune.

În plus, se observă că potențialele înregistrate în cazul coroziunii în climat industrial se află într-un domeniu de valori mai negative, ceea ce arată deja agresivitatea deosebită a atmosferei industriale de la Hunedoara.

În figura 6 este prezentată variația pierderii de greutate ΔG (g/m²) funcție de durata de expunere la coroziune pentru cele trei tipuri de climat natural. Valorile obținute sînt destul de apropiate pentru climatele marin și urban, dar se detașează net în cazul climatului industrial. De altfel, epruvetele expuse la Hunedoara au prezentat perforații după circa 6 luni de expunere la coroziune. În schimb, atenuarea pantei curbei ΔG—t cu creșterea duratei de expunere, observată în special la coroziunea în climat urban și, în mai mică măsură, la coroziunea în climat marin, arată că cinetica procesului de coroziune este controlată de difuziune, adică de caracteristicile stratului de produși de coroziune: grosime, compactitate etc.

Variația timpului de reducere τ a straturilor de produși de coroziune cu durata de expunere în climat natural pentru toate cele trei tipuri, este prezentată în figura 7. Și în acest caz, parametrul ales pentru caracterizarea coroziunii prezintă o variație în timp asemănătoare cu cea a pierderii de greutate ΔG.

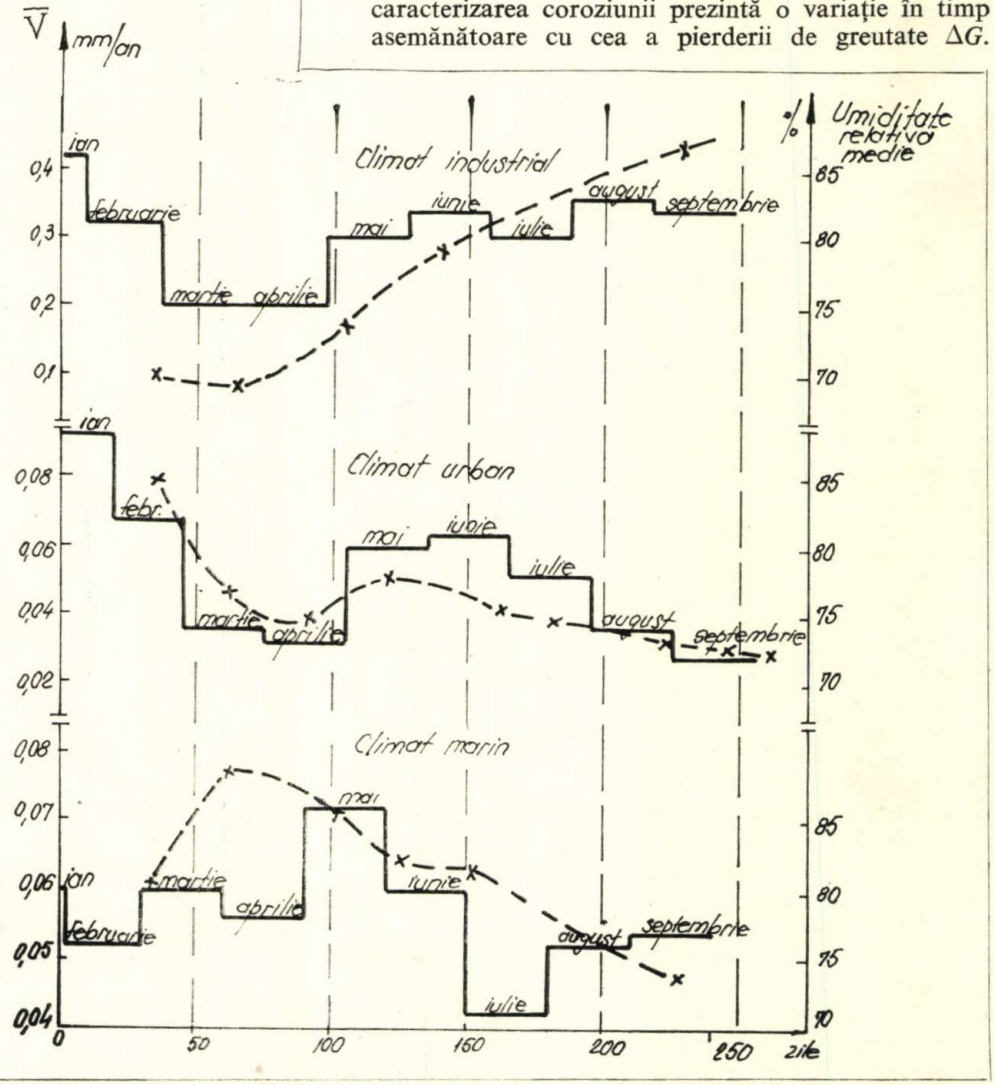


Fig. 8. Variația vitezei de coroziune V, în funcție de umiditatea relativă a atmosferei

Tabelul 1

Tipul de climat natural a cărui agresivitate a fost comparată	Durata de expunere după care s-a făcut raportarea, zile	Valoarea raportului agresivității determinată prin:	
		metoda gravimetrică	metoda electrochimică
Climat urban / Climat marin =	50	0,8	1
	100	0,66	0,53
	125	0,75	0,73
	150	0,73	0,88
	200	0,72	0,90
Climat industrial / Climat marin =	50	1,11	0,90
	75	1,07	0,95
	100	1,21	1,01
	150	5,1	5,3
Climat industrial / Climat urban =	50	1,4	1
	75	1,9	1,7
	100	2	2
	150	6,1	5,9

Astfel, și din variația lui rezultă că din punctul de vedere al agresivității, climatul industrial se detașează net. Faptul că și acest parametru, timpul de reducere τ, caracterizează bine coroziunea este confirmat și de datele din tabelul 1, în care s-a prezentat raportul agresivităților diferitelor climate, calculat în paralele din date gravimetrice și electrochimice.

Se observă că s-a obținut o bună corelare pentru toate cele trei tipuri de climat natural, ordinea agresivităților fiind aceeași indiferent de metoda prin care s-a lucrat. Rezultatele obținute pînă în prezent confirmă complexitatea factorilor care pot influența coroziunea în atmosferă. Conform unor indicații din literatura de specialitate [1], viteza de coroziune atmosferică a oțelului carbon devine apreciabilă la umiditatea relativă de 70% și crește rapid la valori ale umidității de peste 80%. De asemenea, fluctuațiile temperaturii în timpul zilei favorizează condensarea mărind viteza de coroziune. Din acest punct de vedere, reprezentarea grafică a vitezei de coroziune V (mm/an) în funcție de umiditatea relativă medie (%) duce la dependențele prezentate în figura 8. Este evident că se obține o bună corelare în cazul climatului urban, în sensul că punctele de maxim sau de minim ale vitezei de coroziune corespund perioadelor cu maxim sau minim de umiditate. În schimb, în cazul climatului industrial (și în mai mică măsură la cel marin), valorile ridicate ale umidității nu mai pot explica în totalitate viteza mare de coroziune și nici variația ei în timp. Aceasta se datorește prezenței poluanților în cantități importante în climatul industrial (SO_2, pulberi) și în cel marin (Cl^-). Prezența acestor poluanți sub formă de pulberi, particule de săruri și gaze corosive intensifică coroziunea.

Astfel, în cazul expunerii în zona industrială din Hunedoara, coroziunea este accelerată de:

— valorile ridicate ale umidității aerului. În perioada ianuarie—octombrie, cu excepția intervalului martie — aprilie, umiditatea relativă a depășit valoarea de 80%.

— prezența în cantități mari a pulberilor (cocs) și a particulelor de săruri (Na_2SO_4) care inițiază coroziunea prin formarea centrilor activi pe suprafața metalului și prin absorbția umezelii și a gazelor corosive (SO_2);

— prezența în concentrații mari a bioxidului de sulf intensifică coroziunea. Acțiunea acestui poluant se desfășoară în două moduri; pe de o parte acționează ca depolarizant catodic, iar pe de altă parte micșorează valoarea umidității critice astfel încît în prezența sa coroziunea se desfășoară la umidități relative de 60% [1].

În schimb, în climatul marin de la Agigea, coroziunea este dependentă, în primul rînd, de conținutul de săruri (Cl^-) al atmosferei și apoi de perioadele în care valorile umidității relative depășesc 70%.

După unii autori [1], în cazul climatului marin, coroziunea mai este influențată și de perioadele în care temperatura are valori situate într-un anumit interval. Mai trebuie arătat faptul că o importanță deosebită prezintă viteza și direcția vîntului, factori care determină transportul de săruri (Cl^-) dinspre mare spre uscat.

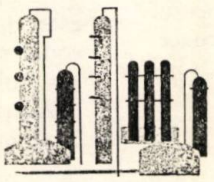
3. Concluzii

Din încercările efectuate în cele trei tipuri de climat natural rezultă că metodele electrochimice pot fi folosite cu succes la caracterizarea coroziunii atmosferice, ele furnizînd date mai complete decît cele obținute prin metoda gravimetrică.

A rezultat, de asemenea, complexitatea factorilor care acționează asupra coroziunii în climat natural, urmărindu-se în mod deosebit influența variațiilor de umiditate relativă.

Bibliografie

1. * * * Proceedings of the III International Symposium modelling the effect of climate on electrical and mechanical engineering equipment" R.S.C. Liblice 1973, p. 223—245.
2. Duncan, J. R., Spedding, D. J. Corrosion Science, 13, 1973, p. 993
3. Evans, U. R. Corrosion Science, 12, 1972, p. 227.
4. Legault, R. A., Mori, S. Corrosion Nace, 29, nr. 5, 1973.
5. * * * Annual book of astm standards part 31, 1972, G 16—71.
6. Ilie, S., Pârligras, Ec. Rev. Chim. 26, nr. 5, 1975.



SOLOMON STERNBERG
ELENA TĂTAR – MOISESCU

Coroziunea în prezența depunerilor de sulfați topiți

D.C. 620.193.4

The corrosion of ferrous materials is treated in pure alkaline sulphate melts and in the presence of double sulphates, bisulphates or V_2O_5.
The mechanism of corrosion is explained on the basis of thermodynamic calculations and electro-chemical determinations. At potentials close to the equilibrium potential, ferrous material corrosion is achieved through the iron dissolving and its passage into the form of oxides. At more electro-positive potentials the corrosion process is characterized by direct iron oxidation with simutaneous forming of iron pyrites.

Studiul coroziunii metalelor în prezența topiturilor de sulfați alcalini are o importanță tehnică deosebită. S-a constatat adesea [1—3] că o astfel de coroziune este foarte frecventă în instalațiile metalice care vin în contact cu gazele de ardere provenite din combustibili fosili. Studiile sistematice în această problemă au început odată cu cercetările efectuate de către Corey, Gross și Reid în anul 1945 [8].

În funcție de compoziția depunerilor de produse de ardere, se disting următoarele forme de coroziune:

1) coroziunea în sulfați care conțin sulfați dubli (Fe—Me alcalin) și bisulfați alcalini;

2) coroziunea în sulfați în prezență de V_2O_5;

3) coroziunea în amestecuri de sulfați la temperaturi înalte.

1. Coroziunea în sulfați care conțin sulfați dubli (Fe—Me alcalin) și bisulfați alcalini

Prezența acestor săruri a fost dovedită de către Corey și colaboratorii [9, 10] la depunerile din țevile cazanelor cu abur. De atunci, ele sînt privite ca agenți corosivi, precum și ca produse de reacție ce indică coroziunea prin depuneri de sulfați la temperaturi cuprinse între 500 și 750°C [11—13].

Sulfații dubli apar în urma reacției dintre oxidul format pe suprafața metalului și oxidul de sulf existent în gazele de ardere, în prezența sulfatului alcalin din depunerile de ardere:

$$3K_2SO_4 + Fe_2O_3 + 3SO_3 = 2K_3Fe(SO_4)_3 \qquad (1)$$

Bisulfații alcalini și sulfații dubli scad sensibil punctul de topire al sulfatului. Astfel, apar eutectice la 411°C [14], respectiv 627°C [15] în prezență de K_2SO_4 (p.t. = 1 096°C) și $K_2S_2O_7$, respectiv $K_3Fe(SO_4)_3$.

Nelson și Cain [12] consideră că procesul de coroziune principal îl constituie, la aliaje feroase, reacția directă a metalului cu ionul sulfat al sării duble complexe:

$$3\,Fe + SO_4^{2-} = Fe_3O_4 + S^{2-} \qquad (2)$$

Adams și Raask [16], însă, consideră, că procesul principal constă în descompunerea sulfaților complecși cu formare de trioxid de sulf, oxidarea metalului nefiind însoțită de formare de sulfură.

Topirea depunerilor de produse de ardere nu este în toate cazurile o condiție necesară pentru intensificarea procesului de coroziune. Astfel, Effertz [9] arată că descompunerea și formarea de sulfați complecși solizi duc, dacă apar variații de temperatură, la formarea de oxizi și sulfuri ale metalului.

2. Coroziunea în sulfați în prezență de V_2O_5

În cazanele cu abur, în schimbătoarele de căldură și în turbinele cu gaze în care se arde păcură apare V_2O_5 în depunerile de produse de ardere. Prezența lui în depunere duce la intensificarea proceselor de coroziune. Rahmel [17] și Cunningham [18], studiind procesul de coroziune în sulfați topiți în prezență de V_2O_5, arată existența unui sistem redox extrem de stabil cu curenți de schimb mari, ceea ce face practic imposibilă utilizarea protecției catodice în aceste sisteme.

Acest tip de coroziune apare aproximativ în același domeniu de temperatură ca și cel descris anterior.

3. Coroziunea în amestecuri de sulfați la temperaturi înalte

Cu creșterea temperaturii, sulfații dubli și bisulfații devin instabili. La aproximativ 750°C în depunerile de produse de ardere se întîlnesc doar sulfați simpli, care sînt mai puțin corosivi decît sulfații dubli, astfel încît la temperaturi între 700 și 800°C poate să apară un minimum de coroziune.

Se presupune că procesul determinant al coroziunii este datorat oxidării metalului de către oxidul de sodiu simultan cu formarea de sulfură metalică din sulfatul topit [19].

Acest tip de coroziune apare, în special, în turbinele cu combustibil purificat.

SOLOMON STERNBERG
ELENA TĂTAR – MOISESCU

Coroziunea în prezența depunerilor de sulfați topiți

D.C. 620.193.4

The corrosion of ferrous materials is treated in pure alkaline sulphate melts and in the presence of double sulphates, bisulphates or V_2O_5.
The mechanism of corrosion is explained on the basis of thermodynamic calculations and electro-chemical determinations. At potentials close to the equilibrium potential, ferrous material corrosion is achieved through the iron dissolving and its passage into the form of oxides. At more electro-positive potentials the corrosion process is characterized by direct iron oxidation with simutaneous forming of iron pyrites.

Studiul coroziunii metalelor în prezența topiturilor de sulfați alcalini are o importanță tehnică deosebită. S-a constatat adesea [1—3] că o astfel de coroziune este foarte frecventă în instalațiile metalice care vin în contact cu gazele de ardere provenite din combustibili fosili. Studiile sistematice în această problemă au început odată cu cercetările efectuate de către Corey, Gross și Reid în anul 1945 [8].

În funcție de compoziția depunerilor de produse de ardere, se disting următoarele forme de coroziune:

1) coroziunea în sulfați care conțin sulfați dubli (Fe—Me alcalin) și bisulfați alcalini;

2) coroziunea în sulfați în prezență de V_2O_5;

3) coroziunea în amestecuri de sulfați la temperaturi înalte.

1. Coroziunea în sulfați care conțin sulfați dubli (Fe—Me alcalin) și bisulfați alcalini

Prezența acestor săruri a fost dovedită de către Corey și colaboratorii [9, 10] la depunerile din țevile cazanelor cu abur. De atunci, ele sînt privite ca agenți corosivi, precum și ca produse de reacție ce indică coroziunea prin depuneri de sulfați la temperaturi cuprinse între 500 și 750°C [11—13].

Sulfații dubli apar în urma reacției dintre oxidul format pe suprafața metalului și oxidul de sulf existent în gazele de ardere, în prezența sulfatului alcalin din depunerile de ardere:

$$3K_2SO_4 + Fe_2O_3 + 3SO_3 = 2K_3Fe(SO_4)_3 \qquad (1)$$

Bisulfații alcalini și sulfații dubli scad sensibil punctul de topire al sulfatului. Astfel, apar eutectice la 411°C [14], respectiv 627°C [15] în prezență de K_2SO_4 (p.t. = 1 096°C) și $K_2S_2O_7$, respectiv $K_3Fe(SO_4)_3$.

Nelson și Cain [12] consideră că procesul de coroziune principal îl constituie, la aliaje feroase, reacția directă a metalului cu ionul sulfat al sării duble complexe:

$$3\,Fe + SO_4^{2-} = Fe_3O_4 + S^{2-} \qquad (2)$$

Adams și Raask [16], însă, consideră, că procesul principal constă în descompunerea sulfaților complecși cu formare de trioxid de sulf, oxidarea metalului nefiind însoțită de formare de sulfură.

Topirea depunerilor de produse de ardere nu este în toate cazurile o condiție necesară pentru intensificarea procesului de coroziune. Astfel, Effertz [9] arată că descompunerea și formarea de sulfați complecși solizi duc, dacă apar variații de temperatură, la formarea de oxizi și sulfuri ale metalului.

2. Coroziunea în sulfați în prezență de V_2O_5

În cazanele cu abur, în schimbătoarele de căldură și în turbinele cu gaze în care se arde păcură apare V_2O_5 în depunerile de produse de ardere. Prezența lui în depunere duce la intensificarea proceselor de coroziune. Rahmel [17] și Cunningham [18], studiind procesul de coroziune în sulfați topiți în prezență de V_2O_5, arată existența unui sistem redox extrem de stabil cu curenți de schimb mari, ceea ce face practic imposibilă utilizarea protecției catodice în aceste sisteme.

Acest tip de coroziune apare aproximativ în același domeniu de temperatură ca și cel descris anterior.

3. Coroziunea în amestecuri de sulfați la temperaturi înalte

Cu creșterea temperaturii, sulfații dubli și bisulfații devin instabili. La aproximativ 750°C în depunerile de produse de ardere se întîlnesc doar sulfați simpli, care sînt mai puțin corosivi decît sulfații dubli, astfel încît la temperaturi între 700 și 800°C poate să apară un minimum de coroziune.

Se presupune că procesul determinant al coroziunii este datorat oxidării metalului de către oxidul de sodiu simultan cu formarea de sulfură metalică din sulfatul topit [19].

Acest tip de coroziune apare, în special, în turbinele cu combustibil purificat.

Sulfatul de sodiu din depunere se formează din sulful legat organic în combustibil şi din aerul de ardere care conţine NaCl, în special în medii marine.

Cercetările în sulfaţi simpli vizează aproape fără excepţie comportarea aliajelor refractare.

Mecanisme propuse pentru coroziunea în sulfaţi topiţi

Procesul de coroziune în sulfaţi se cercetează în special cu ajutorul tehnicilor electrochimice [20], agentul corosiv fiind un electrolit topit, în care procesul de coroziune este de natură electrochimică.

Primele ipoteze cu privire la coroziunea electrochimică în depuneri de ardere au fost emise de către S i m o n s şi colaboratorii [21], care au cercetat comportarea unor electrozi de Cr/Ni şi Pt, respectiv oţel, în sulfat de sodiu topit. O serie de alţi cercetători ajung tot la concluzia unui proces de coroziune electrochimică în topituri de sulfaţi [22—25].

Un aport important în studiul coroziunii în sulfaţi topiţi îl aduc cercetările lui L i u [3] şi B u r r o w s [26—28]. L i u alege ca electrod de referinţă Ag/Ag (I), sistem utilizat în toate cercetările următoare în sulfaţi. El arată că o serie de metale reduc amestecul eutectic Li_2SO_4—K_2SO_4 la 625°C la sulfură şi oxid.

Reacţiile care au loc la electroliza eutecticului pe electrozi de Pt sînt date de L i u sub forma următoarelor ecuaţii:

$$SO_4^{2-} + 2e = SO_3^{2-} + O^{2-} \quad (3)$$

$$SO_4^{2-} + 6e = S + 4\,O^{2-} \quad (4)$$

$$SO_4^{2-} + 8e = S^{2-} + 4\,O^{2-} \quad (5)$$

Procesul anodic constă în oxidarea sării conform relaţiei:

$$SO_4^{2-} \rightarrow 1/2\,O_2 + SO_3 + 2e \quad (6)$$

J o h n s o n şi L a i t i n e n [29] acceptă aceste reacţii şi pentru eutecticul ternar de Li_2SO_4—Na_2SO_4—K_2SO_4.

Un progres în domeniul cercetării coroziunii în sulfaţi îl constituie lucrările lui R a h m e l şi colaboratorii [6, 7, 30], care studiază coroziunea în amestecul ternar menţionat, precum şi în amestecul binar Na_2SO_4—Li_2SO_4. Pe baza unor cercetări potenţiodinamice, cu variaţia în trepte a potenţialului, pe electrozi de Pt şi Au, R a h m e l a arătat că deplasarea curbelor anodice curent-potenţial spre valori ale densităţii de curent mai mari este cauzată de prezenţa ionilor sulfit, sulfură şi oxigen. Procesul de reducere în sulfaţi decurge conform ecuaţiei (3) sau (5), în funcţie de valoarea potenţialului.

Din curbele de polarizare potenţiostatică efectuate pe electrozi de fier, crom şi oţeluri cu diferite cantităţi de crom, se constată tendinţe de pasivizare [30], (fig. 1). De remarcat că termenul de pasivizare trebuie folosit cu precauţie. În realitate este vorba doar de o scădere relativă a vitezei de coroziune într-un anumit domeniu de polarizare anodică.

În cele ce urmează se vor face unele consideraţii proprii cu privire la mecanismul coroziunii metalelor feroase în sulfaţi alcalini topiţi.

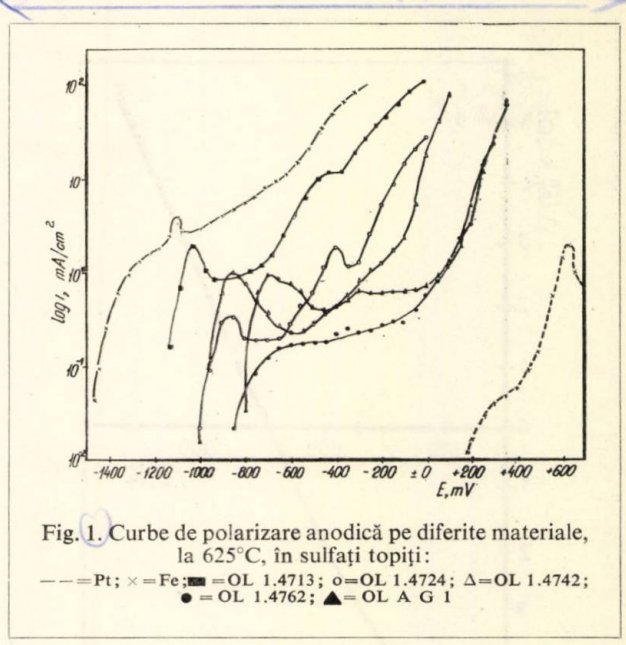


Fig. 1. Curbe de polarizare anodică pe diferite materiale, la 625°C, în sulfaţi topiţi:
– – – = Pt; × = Fe; ■ = OL 1.4713; o = OL 1.4724; Δ = OL 1.4742; ● = OL 1.4762; ▲ = OL A G 1

La introducerea fierului în topitură (fără curent exterior) pot avea loc următoarele reacţii:

— reacţie anodică:

$$SO_4^{2-} + Fe = FeO + SO_3 + 2e \quad (7)$$

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e \quad (8)$$

— reacţie catodică:

$$SO_3 + 2e = SO_3^{2-} \quad (9)$$

$$SO_4^{2-} + 2e = SO_3^{2-} + O^{2-} \quad (3)$$

Deoarece reacţia (8) este puţin probabilă, sulfatul feros fiind instabil la temperaturi ridicate [31], în cele ce urmează se vor lua în consideraţie reacţiile (7) şi (9) şi rezultatul lor global (pentru simplificare s-a luat ca exemplu sulfatul de sodiu):

$$Na_2SO_4 + Fe = Na_2SO_3 + FeO \quad (10)$$

Potenţialul de coroziune care se stabileşte la imersare este potenţialul la care oxidarea metalului şi reducerea oxidantului au loc cu aceeaşi viteză, egală cu i_{cor}. La potenţialul de coroziune are loc, deci, oxidarea fierului (fără degajare de SO_3 gazos) şi reducerea sulfatului la sulfit.

Cînd se dă un curent anodic din exterior, la un moment dat curentul catodic devine neglijabil şi la anod va avea loc exclusiv reacţia de oxidare a fierului cu formare de trioxid de sulf gazos. Existenţa trioxidului de sulf a fost pusă în evidenţă experimental [32].

Cînd potenţialul anodic se deplasează şi mai mult în sens electropozitiv (cazul oţelurilor cu tendinţă pronunţată de pasivare), se atinge potenţialul de descărcare a oxigenului conform reacţiei:

$$SO_4^{2-} \rightarrow SO_3 + 1/2\ O_2 + 2e \quad (6)$$

Entalpia liberă de reacţie pentru reacţia globală (10) poate fi calculată din relaţia:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad (11)$$

în care:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta C_p\, dT \quad (12)$$

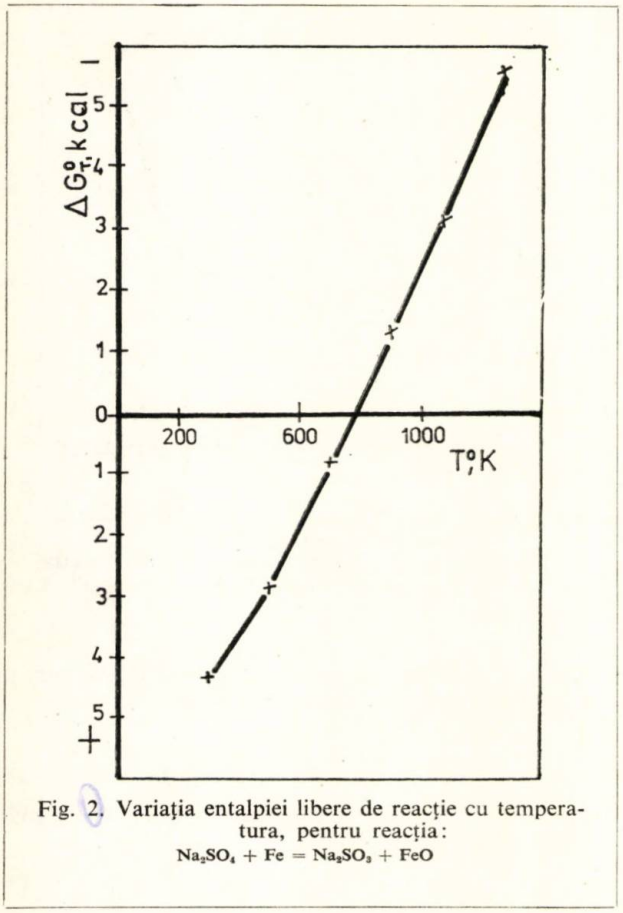


Fig. 2. Variația entalpiei libere de reacție cu temperatura, pentru reacția:
$Na_2SO_4 + Fe = Na_2SO_3 + FeO$

și:

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta C_p \, dT \qquad (13)$$

Valorile entalpiilor de formare—standard, ale entropiilor-standard și ale capacităților calorice ale componenților reacției s-au ales după datele lui K u b a s c h e w s k i [33] și K a r a p e t i a n z [34], care sînt cuprinse în tabelul 1. Pe baza datelor calculate s-a trasat diagrama variației entalpiei libere de reacție cu temperatura, pentru reacția globală (10), (fig. 2). Se observă că la temperaturi ce depășesc 500°C, $\Delta G°$ devine negativ și că reacția este favorizată de creșterea temperaturii (reacție endotermă).

Tabelul 1

ENTALPII DE FORMARE — STANDARD, ENTROPII – STANDARD ȘI CAPACITĂȚI CALORICE MOLARE, ALE COMPONENȚILOR REACȚIEI (10)

	$-\Delta H_{298}^0$, kcal/mol	S_{208}^0, cal/mol.grd	C_p, cal/mol·grd		
			a	b·10³	c·10⁻⁵
Fe	0	6,49	10	—	—
FeO	63,2	14,05	11,66	2,00	−0,67
Na_2SO_4	333,5	35,73	29,06	19,34	—
$NaSO_3$ anhidru	260,6	34,9	28,7	—	—

Calculul constantei de echilibru a reacției, conform relației:

$$\log K = -\frac{\Delta G_T^0}{4{,}576\, T} \qquad (14)$$

la 625°C, respectiv 800°C a dat valori supraunitare (K = 2,08 la 625°C, respectiv K = 4,31 la 800°C).

Pentru reacția globală (10) constanta de echilibru:

$$K = \frac{a_{FeO} \cdot a_{Na_2SO_3}}{a_{Fe} \cdot a_{Na_2SO_4}}. \qquad (15)$$

Considerînd activitățile solidelor egale cu unitatea, rezultă că în cazul de față $a_{Na_2SO_3} > a_{Na_2SO_4}$, ceea ce ar indica o reducere aproape totală a sulfatului la sulfit. Dar, la imersarea fierului în amestecul topit de sulfați nu are loc, de fapt, transformarea întregului amestec în sulfiți. Este de presupus că fierul pasivează în timp, și în acest fel a_{Fe} scade foarte mult. Creșterea entalpiei libere de reacție, precum și a constantei de echilibru a reacției cu temperatura explică intensificarea procesului de coroziune a fierului la creșterea temperaturii, fenomen constatat experimental [32].

Calculul termodinamic expus dovedește că reacția (10) este foarte probabilă și că ea poate explica coroziunea și potențialul de coroziune care au loc la simpla imersare a fierului în sulfați topiți fără curent.

În figura 3 se pot urmări aspectele cele mai caracteristice ale curbelor de polarizare potențiodinamică $i - E$, pentru aliaje feroase și pentru platină.

Punctele (1) și (1′) corespund potențialelor de imersare explicate de ecuațiile (7) și (9) și de ecuația globală (10). S-a notat cu $E_{O_2(Pt)}$ (curba c) potențialul la care începe reacția (6) pe electrod de platină, cu formare de O_2 și SO_3 gazoase, adică:

$$SO_4^{2-} \rightarrow 1/2\ O_2 + SO_3 + 2e \qquad (6)$$

Dar pe electrod de material feros, în loc de reacția (6), are loc reacția (7):

$$SO_4^{2-} + Fe = FeO + SO_3 + 2e \qquad (7)$$

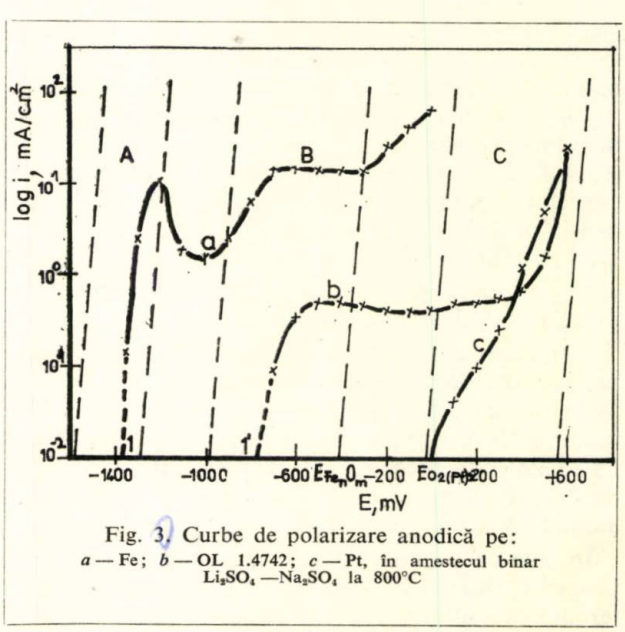


Fig. 3. Curbe de polarizare anodică pe:
a — Fe; *b* — OL 1.4742; *c* — Pt, în amestecul binar Li_2SO_4—Na_2SO_4 la 800°C

Din diferența entalpiilor libere de formare a reacțiilor (6) și (7) se poate calcula potențialul la care se formează oxidul feros, considerînd $E_{O_2(Pt)}$ ca electrod de comparație.

În afara procesului de formare a oxidului feros, se poate lua în considerație și posibilitatea oxidării fierului la oxizi superiori (Fe_2O_3 și Fe_3O_4), conform reacțiilor:

$$2Fe + 3SO_4^{2-} = Fe_2O_3 + 3SO_3 + 6e \quad (16)$$

$$3Fe + 4SO_4^{2-} = Fe_3O_4 + 4SO_3 + 8e \quad (17)$$

Potențialul la care se pot forma oxizi, față de potențialul electrodului de platină, se calculează tot din diferența de potențial dintre reacțiile (16), respectiv (17) și reacția (7).

De fapt, calculul se reduce la evaluarea entalpiilor libere ale reacțiilor de oxidare a fierului:

$$Fe + 1/2\,O_2 = FeO \quad (18)$$

$$2Fe + 3/2\,O_2 = Fe_2O_3 \quad (19)$$

$$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4 \quad (20)$$

Pe baza datelor termodinamice tabelate [33, 34], au fost determinate următoarele funcții de temperatură ale entalpiilor libere ale reacțiilor (18—20):

— reacția (18);

$$\Delta G_T^0 = -64724{,}0 + 46{,}56\,T + 2{,}40\cdot10^{-3}\,T^2 + 0{,}09\cdot10^5\,T^{-1} - 10{,}64\,T\log T \quad (21)$$

— reacția (19);

$$\Delta G_T^0 = -199822{,}6 + 129{,}3\,T - 4{,}30\cdot10^{-3}\,T^2 + 1{,}8\cdot10^5\,T^{-1} - 22{,}6\,T\log T \quad (22)$$

— reacția (20):

$$\Delta G_T^0 = -274141{,}1 + 183{,}1\,T - 0{,}47\cdot10^{-3}\,T^2 + 4{,}5\cdot10^5\,T^{-1} - 33{,}0\,T\log T \quad (23)$$

Potențialele la care au loc procesele (18—20), considerate față de potențialul corespunzător procesului anodic pe platină, s-au calculat din relația:

$$E = -\left(\frac{-\Delta G_T^0}{0{,}239\,nF}\right) \quad (24)$$

în care: ΔG_T^0 este entalpia liberă a reacției, n — numărul de electroni participanți, F — constanta lui Faraday.

Convenția de semn este astfel aleasă ca potențialele de electrod obținute să fie negative față de electrodul de platină.

Valorile entalpiilor libere de reacție și ale potențialelor, față de platină, la 625 și 800°C, sînt date în tabelul 2.

Tabelul 2

ENTALPIILE LIBERE ALE REACȚIILOR (18—20) ȘI POTENȚIALELE LA CARE AU LOC ACESTEA, FAȚĂ DE ELECTRODUL DE PLATINĂ

Reacția	ΔG_T^0, cal		E_{Pt}, V	
	625°C	800°C	625°C	800°C
(18)	−49182,2	−46482,6	−1,066	−1,008
(19)	−144459,5	−126379,1	−1,044	−0,913
(20)	−196227,2	−183508,1	−1,064	−0,995

Se constată că, din punct de vedere termodinamic, formarea celor trei oxizi de fier este practic la fel de probabilă și are loc la potențiale de aproximativ —1 V față de potențialul electrodului de platină. Acest rezultat concordă bine cu potențialul $E_{Fe_nO_m}$ de pe curba de polarizare cu electrod de fier pur (curba *a*, fig. 3). Într-adevăr, dacă se compară fierul pur cu platina, pe primul electrod (fier) are loc o depolarizare de circa 1 V, datorită formării oxidului feros și, eventual, a altor oxizi Fe_nO_m. Procesul de depolarizare prin oxizi Fe_nO_m este, desigur, predominant în zonele de potențial din domeniile *A* și *B* din figura 3.

Oțelurile cu tendință pronunțată de pasivizare (curba *b*, fig. 3) la potențiale foarte pozitive au o comportare asemănătoare cu electrodul de platină, avînd loc probabil o degajare de oxigen și de trioxid de sulf.

După cum s-a constatat experimental, produșii de coroziune conțin și cantități de sulfură feroasă, care cresc cu trecerea la potențiale mai electropozitive.

Sulfura poate apărea în proces electrochimic odată cu oxidul feros:

$$2Fe + SO_3 + O^{2-} = FeS + FeO + 3/2\,O_2 + 2e \quad (25)$$

Se poate calcula diferența de potențial dintre reacția (25) și reacția (6). În acest fel se obține potențialul la care se formează sulfură de fier și oxid feros, față de potențialul pe electrodul de platină.

În tabelul 3 sînt redate valorile entalpiilor libere ale reacției:

$$2Fe + SO_3 = FeS + FeO + O_2, \quad (26)$$

precum și potențialele la care are loc procesul la 625 și 800°C.

Tabelul 3

ENTALPIILE LIBERE ALE PROCESULUI (26) ȘI POTENȚIALELE LA CARE ARE LOC ACESTA, FAȚĂ DE ELECTRODUL DE PLATINĂ

Temperatura °C	ΔG_T^0, cal	E_{Pt}, V
625	−12384,4	−0,2685
800	−13293,7	−0,2882

Din figura 3 rezultă că formarea electrochimică a sulfurii este posibilă în domeniul *B* și *C*.

Determinările experimentale indică prezența sulfurii în cantități mai mici și înaintea domeniului de potențial menționat. Apariția sulfurii este posibilă ca urmare a unor reacții chimice secundare între fier și trioxid de sulf.

De asemenea domeniul de existență a FeO și FeS poate fi influențat și de aspectul cinetic al proceselor de electrod, aspect care nu a fost tratat în lucrare.

Concluzii

Din calcule termodinamice și din curbe de polarizare anodică se explică mecanismul coroziunii materialelor feroase în topituri de sulfați alcalini.

Se constată că, în prima zonă activă, deci la polarizări anodice slabe, oxizii de fier apar în urma procesului de dizolvare a fierului în topitură. Odată cu

deplasarea potențialului spre valori mai electropozitive, formarea oxizilor are loc printr-un proces de oxidare directă, fiind uneori însoțit și de formare de sulfură.

Bibliografie

1. Bishop, R. J. și Samms, J. A. C. Werkstoffe und Korrosion, 3, 1966, p. 19.
2. Baudo, G., Tamba, A. și Bombara, G. Paper presented al XIII Congregno Nationale A.I.M. Milano, 17—20 iun., 1968.
3. Liu, C. H. J. Phys. Chem., **66**, 1962, p. 164.
4. Baudo, G., Tamba, A. și Bombara, G. Proceedings of the Fourth International Congress on Metallic Corrosion, NACE, Houston, Texas ed. 1972, p. 571.
5. Rahmel, A. Werkstoffe und Korrosion, **19**, 1968, p. 750.
6. Rahmel, A. Chem. Ing. Techn., **41**, 1969, p. 169.
7. Baudo, G., Tamba, A. și Bombara, G. Corrosion-NACE, **26**, 1970, p. 193.
8. Corey, R. C., Cross, B. J. și Reid, W. T. Trans. ASME, **67**, 1945, p. 289.
9. Effertz, P. H. Maschinenschaden, **41**, 1968, p. 189.
10. Corey, R. C., Gabrowski, H. A. și Cross, B. J. Trans. ASME, **71**, 1949, p. 951.
11. Rahmel, A. Arch. Eisenhuttenwes. **31**, 1960, p. 59.
12. Nelson, W. și Cain, C. Trans. ASME, Paper nr. 59-A-89, 1960.
13. Weintraub, H., Goldberg, S. și Orning, A. A. Trans.ASME, Ser. A, **83**, 1961, p. 444.
14. Samuel și Heise: Werkstoffe und Korrosion, **19**, 1969, p. 837.
15. Rahmel, A. și Jäger, W. Z. Anorg. Allg. Chem., **303**, 1960, p. 90.
16. Adams, A. M. și Raask, E. Trans. ASME, **67**, 1969, p. 384 t.
17. Rahmel, A. Corrosion Sci., **12**, 1972, p. 307.
18. Cunningham, G. W. și Brasunas, A. Corrosion-NACE, **12**, 1956, p. 384 t.
19. Bornstein, N. S. și De Crescente, M. A. Trans. ASME, **245**, 1969, p. 1947.
20. Evens, U. R. The Corrosion and Oxidation of Metals, Arnold, London, 1960.
21. Simons, E. L., Browning, G. V. și Liebhafsky, H. A. Corrosion — NACE, **11**, 1955, p. 505 t.
22. * * * „Formation of Alkali Iron Sulphates and other Compounds Causing Corrosion in Boilers and Gas Turbines", Second Summary Report to the ASME Research Committee on Corrosion and Deposits from Combustion Gases, 1967.
23. Talimets, E. J. și Torpan, B. K. Trudy Tallinskogo Politachn. Inst. Serja A, 1968, p. 97.
24. Balajka, I. și Langsfeldereva, H. Internationale Tagung „Korrosion in Müll- und Abfallverbrennungsanlagen" Dusseldorf, 1970.
25. Pfeiffer, W. Mitt. VGB, 1963, p. 300.
26. Burrows, B. W. Electrochemistry in Molten Alkali Sulphates Dissertation, University of Southampton, 1965.
27. Burrows, B. W. și Hills, G. J. J. Inst. Fuel. **39**, 1966, p. 168.
28. Burrows, B. W. și Hills, G. J. Electrochim. Acta, **15**, 1970, p. 445.
29. Johnson, K. E. și La Itinen, H. A. J. Electrochem. Soc., **110**, 1963, p. 314.
30. Tătar-Moisescu, E. și Rahmel, A. Electrochim. Acta, **20**, 1975, p. 479.
31. Kellog, H. H. Transaction of the Metallurgical Society of AIME, **230**, 1964, p. 1622.
32. Tătar-Moisescu, E. Coroziunea și pasivarea metalelor din grupa fierului în săruri topite, teză de doctorat.
33. Kubaschewski, O. Metallurgical Termochemistry, 1967, 4-th. ed., Pergamon Press.
34. Karapetianz, M. H. Himiceskaia Termodinamika, Goshimizdat, 1949.

* * *

recenzie

MARSHALL SITTIG. Aromatic Hydrocarbons. Manufacture and Technology. Hidrocarburi aromatice. **Obținerea și procedeele de fabricație.** Ed. Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey, London, England, 1976, 375 pag.

Hidrocarburile aromatice reprezintă una din clasele principale de hidrocarburi pe care se bazează industria petrochimică. Importanța lor a crescut enorm în ultimul timp și se prevede o creștere în continuare.

Lucrarea se concentrează tocmai asupra acestei clase de hidrocarburi prezentînd un sumar de date și procese privind producerea și utilizarea lor. Ca și în alte lucrări ale autorului, detaliile proceselor tehnologice prezentate și informațiile descriptive provin din proiectele și brevetele americane, cele mai multe fiind aplicate industrial.

Lucrarea conține o introducere și două părți distincte, fiecare parte fiind la rîndul ei constituită din mai multe capitole.

Partea introductivă a lucrării face o scurtă prezentare a celor mai cunoscute hidrocarburi aromatice: benzen, toluen, hidrocarburi C_8 (*o*, *m* și *p*-xilen și etilbenzen), hidrocarburi C_9 (mezitilen, pseudocumen, hemimeliten, cumen), hidrocarburi C_{10} (duren, izoduren, dietilbenzen), pentametilbenzen și hexametilbenzen. Această prezentare se referă la proprietățile fizice, sursele de obținere, potențiale și direcții de utilizare.

Prima parte a lucrării este constituită din opt capitole și se referă la producerea, purificarea și separarea hidrocarburilor aromatice.

Primul capitol cuprinde principalele procedee de producere a fracțiunii BTX (benzen — toluen — xilen) și anume: procedeul de piroliză a benzinei, procedeul de reformare catalitică a benzinei, procedeul de distilare uscată a cărbunilor etc.

Al doilea capitol se referă la obținerea de naftalină prin dezalchilarea termică sau catalitică a alchilnaftalinelor conținute în fracțiunile petroliere rezultate din procesele de cracare și reformare, prin alchilarea benzenului cu etilenă cu formare de dietilbenzen (izomeri) și dehidrociclizarea *o*-dietilbenzenului și prin tratarea termică a metanului între 800 și 2000°C.

În capitolul 3 sînt cuprinse unele procedee de obținere a polifenililor și anume: producerea de difenil din benzen folosind drept catalizator o sită moleculară și producerea de fenilnaftalină din benzen și naftalină.

Capitolul 4 se referă la diferitele procedee de separare a hidrocarburilor aromatice de cele parafinice: extracție cu solvent și distilare, distilare extractivă, adsorbție etc., iar *capitolul 5* la purificarea aromaticelor prin tratament catalitic, cristalizare și distilare.

Capitolul 6 cuprinde procedeele de obținere a alchilbenzenilor prin alchilare (etilbenzen din benzen și etilenă, cumen din benzen și propilenă, *p*-diizopropilbenzen din benzen și propilenă etc.) izomerizare, dezalchilare, hidroalchilare etc., iar *capitolul 7*, procedeele de separare a alchilbenzenilor individuali: prin hidrogenare — fracționare — dehidrogenare, fracționare, adsorbție, cristalizare și formarea de complecși.

Ultimul capitol, (8) din această primă parte este consacrat producerii și separării alchilnaftalinelor.

Partea a doua a lucrării este consacrată principalelor direcții de chimizare a acestor hidrocarburi. Ea cuprinde 6 capitole axate pe reacțiile clasice care stau la baza chimizării acestor hidrocarburi. Astfel *capitolul 9* se referă la procesul de hidrogenare a aromaticelor (procedeele de obținere a ciclohexanului din benzen, a tetralinei din naftalină etc.) iar *capitolul 10* la procesul de sulfonare a acestora (procedeele de sulfonare a benzenului, naftalinelor, uleiurilor grele).

În capitolul 11 sînt prezentate diferite procedee de chimizare a hidrocarburilor aromatice prin oxidare, și anume: procedeele de oxidare a xilenilor la acizi ftalici, anhidridă ftalică și acid toluic, a benzenului la anhidridă maleică, hidrochinonă și fenol, a toluenului la acid benzoic, acid tereftalic și benzaldehidă, a naftalinei la antrachinonă etc.

Capitolul 12 se referă la procesul de halogenare a hidrocarburilor aromatice cu obținerea derivaților halogenați corespunzători iar *capitolul 13*, la procesul de nitrare respectiv la obținerea nitroderivaților.

Capitolul 14 (ultimul capitol al lucrării) se referă la procesul de dehidrogenare a alchil — aromaticelor, prezentînd ca exemplu obținerea stirenului din etilbenzen.

După cum se știe literatura brevetelor reprezintă cea mai importantă și practică sursă de informare tehnică, ea acoperind o cantitate apreciabilă de informații nedisponibile în revistele și cărțile de specialitate. În plus informațiile tehnice obținute din brevete sînt cele mai sigure, clare și ușor de înțeles.

De aceea apreciem că lucrarea lui Sittig poate servi un dublu scop: furnizează informații tehnice detaliate privind diferitele procedee de obținere și utilizare a hidrocarburilor aromatice și în același timp constituie un ghid asupra brevetelor americane din acest domeniu. Bogăția și diversitatea procedeelor prezentate în această lucrare, împreună cu parametrii, schemele și detaliile tehnologice și constructive, precum și a datelor, informațiilor și considerentelor economice conferă cărții lui Sittig o valoare deosebită, ea constituind un prețios ajutor pentru toți cei care lucrează în acest domeniu.

C. STRĂTULĂ

SEBASTIAN APOSTOLACHE

Inhibiția coroziunii oțelului inoxidabil în acid fosforic

D.C. 620.197.3.669,018.8

The corrosion of stainless steel 18 Cr-8 Ni in phosphoric acid at a concentration from 10 to 97%, at the boiling point, as well as the influence of nitric acid and of the ammonium nitrate in different concentrations have been studied.
It has been discovered that nitric acid and ammonium nitrate act as inhibitories in corrosion because of the regeneration of the oxide thin layer on the metal surface.

Studii privind coroziunea spontană au fost efectuate pe fier pur, tip Ferrovac E, în acid fosforic de 75 și 105%, în domeniul de temperaturi 25—125°C [1], precum și pe oțel carbon tip 1020 în amestec de acid fosforic și acid sulfuric, la 27—83°C [2]. De asemenea, s-au efectuat încercări privind rezistența la coroziune a metalelor în condițiile distilării șlamului fosforic [3]. Comportarea la coroziune a oțelurilor inoxidabile de tipul 304 și 316 s-a studiat în acid fosforic 85%, la temperatura de 80°C [4], iar oțelul inoxidabil tip 304 s-a încercat în amestecuri anhidre de acid sulfuric și acid azotic, la temperaturi între 20 și 100°C [5]. În literatură, datele privitoare la coroziunea oțelului inoxidabil 18 Cr—8 Ni în acid fosforic la fierbere sînt foarte reduse. Astfel, viteza de coroziune este de sub 0,1 mm/an, la o concentrație de 10% H_3PO_4, de sub 1 mm/an la 45% și de peste 10 mm/an la 80% [6]. Pentru industria îngrășămintelor NPK, aceste date sînt insuficiente, fapt pentru care s-au efectuat determinări în diferite condiții impuse de cerințele tehnologice. De asemenea, s-a studiat și influența acidului azotic și a azotatului de amoniu asupra coroziunii oțelului inoxidabil, în diferite concentrații de acid fosforic, la temperatura de fierbere.

1. Metode de experimentare

Vitezele de coroziune s-au determinat gravimetric în condiții statice, la temperatura de fierbere a soluției. Durata de experimentare a fost de cinci ore. Pentru evitarea pierderilor prin evaporare, soluția de experimentare în volum de 150 cm^3 s-a introdus într-un balon de 250 cm^3, prevăzut cu refrigerent ascendent. Epruvetele cercetate s-au confecționat la dimensiunile de 20 × 50 mm, din tablă de V2A, cu o grosime de 1 mm. S-au folosit următorii reactivi chimici puri: acid fosforic de 10—97%, acid azotic de 67% și azotat de amoniu.

2. Date experimentale

Vitezele de coroziune, exprimate sub formă de penetrație, P (mm/an), calculate din pierderea de greutate [7], sînt redate în tabelul 1, pentru oțelul inoxidabil austenitic 18 Cr—8 Ni, în acid fosforic de diferite concentrații și la temperatura de fierbere, iar în tabelul 2, în funcție de concentrația acidului azotic și a azotatului de amoniu, precum și eficiența de inhibiție, Z (%), calculată după relația:

$$Z(\%) = \frac{P - Pi}{P} \cdot 100$$

în care: P și Pi sînt vitezele de coroziune neinhibată și inhibată.

Influența acidului azotic în acid fosforic, la diferite concentrații, asupra vitezelor de coroziune, P (mm/an), ale oțelului inoxidabil este redată în tabelul 3.

3. Interpretarea rezultatelor

Din figura 1 se observă că viteza de coroziune, P(mm/an), o oțelului inoxidabil V2A, în scara semi-

Tabelul 1

H_3PO_4, %	*t.f.*, °C	*P*, mm/an
10	100,2	0,04
20	100,8	0,10
30	101,8	0,32
50	108	1,9
55	110	3,9
60	113	6,4
65	118	10,2
70	125	20,4
75	135	40
80	145	68
85	158	88
90	184	552
97	230	1090

Tabelul 2

H_3PO_4, %	HNO_3, %	NH_4NO_3, %	*t.f.*, °C	*P*, mm/an	Z, %
75	—	—	135	40	—
75	2,5	—	136	3	92,5
75	5	—	137	3,4	91,2
75	7,5	—	138	7,9	80
75	10	—	140	8,4	79
80	—	—	145	68	—
80	—	1	145	4	94,1
80	—	2,5	145	3,5	94,9
80	—	5	146	2,5	96,3
80	—	10	148	2,0	97
85	—	—	158	88	—
85	0,3	—	158	8,8	90
85	0,5	—	158	7,6	91,3
85	1,0	—	159	5,2	94,1

Tabelul 3

H_3PO_4, mol/l	HNO_3, mol/l	*t.f.*, °C	*P*, mm/an
15	—	158	88
12	3	136	5
9	6	123	3,1
7,5	7,5	126	2
6	9	125	1,8
3	12	123	1,4
—	15	122	0,9

logaritmică, variază liniar cu concentrația acidului fosforic, la temperatura de fierbere. Panta dreptei se modifică la o concentrație de circa 71%.

Din figura 2 se constată că viteza de coroziune *P*(mm/an), exprimată în scară logaritmică, crește cu inversul temperaturii de fierbere, exprimată în scara temperaturilor absolute (*K*).

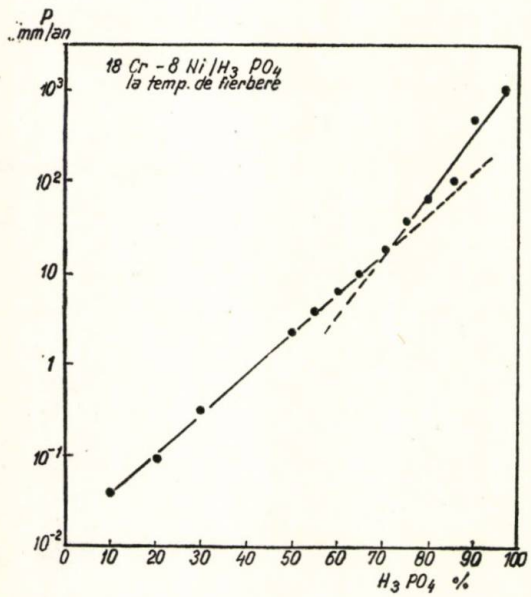


Fig. 1. Vitezele de coroziune, *P*(mm/an) în funcție de concentrație (%), în sistemul 18Cr—8Ni/H_3PO_4, la temperatura de fierbere.

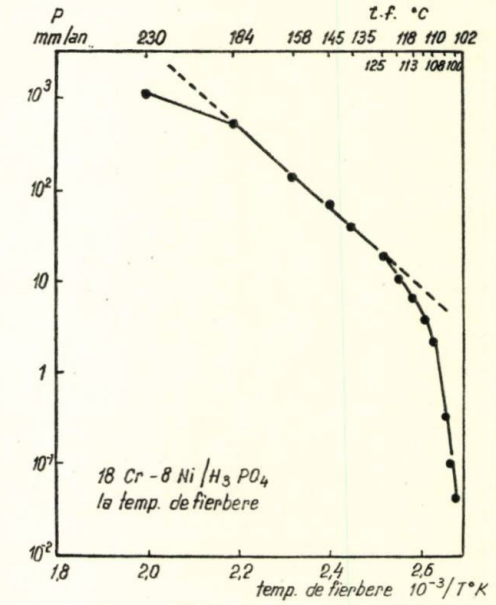


Fig. 2. Vitezele de coroziune *P*(mm/an) în funcție de temperatura de fierbere (°C) și inversul temperaturii absolute de fierbere (K), în sistemul 18Cr—8Ni/H_3PO_4.

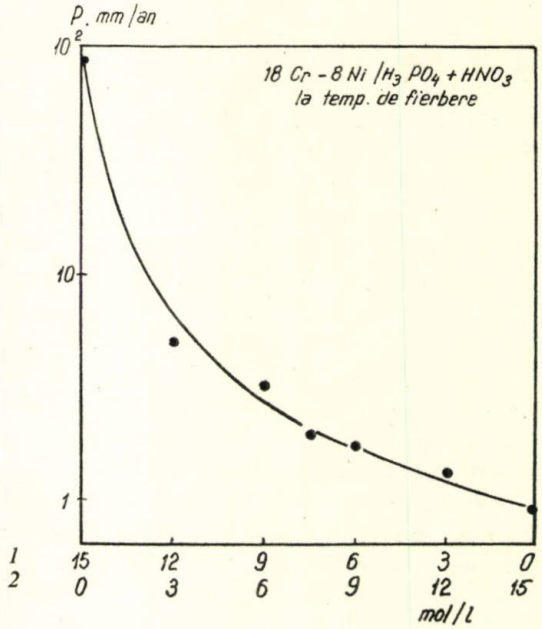


Fig. 3. Vitezele de coroziune, *P*(mm/an), în funcție de concentrație (mol/l), în sistemul 18 Cr—8 Ni/H_3PO_4 + HNO_3, la temperatura de fierbere:
1—H_3PO_4; *2*—HNO_3.

Din figura 3 se observă că pe măsură ce crește concentrația în acid azotic și scade concentrația în acid fosforic, are loc și o scădere a vitezei de coroziune.

Din figura 4, se poate vedea că, pentru obținerea unei eficiențe de inhibiție de minimum 90% în H_3PO_4 de concentrație 75—85%, la temperatura de fierbere, este suficientă o dozare de 0,3—5% HNO_3 sau NH_4NO_3.

Acţiunea de inhibare se datoreşte prezenţei ionilor de azotat cu acţiune oxidantă, care duce la formarea peliculei pasivante pe oţelul inoxidabil austenitic 18 Cr—8 Ni, de tip V2A.

4. Concluzii

S-a studiat influenţa acidului azotic şi a azotatului de amoniu, la diferite concentraţii, constatîndu-se o acţiune de inhibiţie, datorită formării unei pelicule pasivante de oxizi pe suprafaţa oţelului inoxidabil austenitic 18 Cr—8 Ni.

Prezenţa acidului azotic sau a azotatului de amoniu, deci a ionului nitric, în concentraţie de 0,3—5%, în acidul fosforic duce la o protecţie anticorosivă a oţelului austenitic 18 Cr—8Ni, de tip V2A, în acid fosforic de 75—85%, la temperatură de fierbere, cu o eficienţă de inhibiţie de minimum 90%.

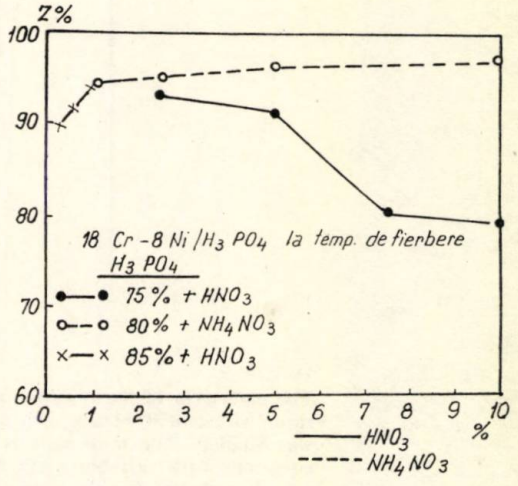


Fig. 4. Eficienţa de inhibiţie, Z(%), în funcţie de concentraţia (%) HNO_3 sau NH_4NO_3, în sistemul 18 Cr—8Ni/H_3PO_4, la conc. de 75—80—85% H_3PO_4.

Bibliografie

1. Smith, A. J., şi Hatfield, Corrosion (NACE), **26**, nr. 8, aug. 1970, p. 246.
2. Rigs, O. L. şi Banks, W. P. Material Protection, **7**, nr. 5, mai 1968, p. 39—42.
3. Kolesnikov, V. A., Miroşnikov, N. A. ş.a. Him. i. neft. maşinostr. (U.R.S.S.), nr. 12, 1971, p. 24.
4. Lizlovs, E. A. Corrosion (NACE), **25**, nr. 9, sept. 1969, p. 389.
5. Viebrock, J. M. Corrosion (NACE), **25**, nr. 9, sept. 1969, p. 371.
6. Ritter, F. Korrosiontabeller metallischen Werkstoffe, Vierte Auflage Wien (1958), p. 186.
7. Hagymas, Gh., Firoiu, O. şi Radovici, O. Coroziunea şi protecţia metalelor, Bucureşti, Ed. tehnică, 1963.

* * *

Realizări în unităţile industriei chimice

La Combinatul chimic-Tîrnăveni se desfăşoară o activitate intensă de descoperire şi valorificare a rezervelor interne care să permită ridicarea calităţii celor peste 30 de produse obţinute aici. O contribuţie însemnată la dotarea şi reutilarea modernă a combinatului o aduce secţia de utilaj chimic, care are în prezent dimensiunile unei adevărate unităţi constructoare de maşini. Constructorii de utilaj şi chimiştii combinatului colaborează intens pentru valorificarea superioară a resurselor materiale, pentru economisirea materiilor prime şi a energiei. Un exemplu îl constituie buna execuţie a lucrărilor de modernizare la cuptorul IV carbid. Prin recuperarea gazelor de oxid de carbon şi recircularea condensului s-a creat posibilitatea economisirii unei cantităţi de energie termică echivalentă cu necesarul combinatului pe 70 de zile. O preocupare importantă este şi înlocuirea unor materii prime ce au preţuri ridicate cu altele mai ieftine sau chiar cu deşeuri, menţinîndu-se însă parametrii calitativi ai produselor. Astfel, cercetările şi studiile efectuate au creat posibilitatea înlocuirii bioxidului de sulf, ceea ce a determinat realizarea unei economii de 400 lei la tona de produs.

*

Combinatul de produse sodice din Ocna Mureş şi-a cîştigat un bun renume prin asimilarea unor utilaje şi piese de schimb care se procurau din import. Astfel au fost asimilate piese de schimb pentru instalaţia de sodă grea; s-a realizat un dispozitiv de decapare cu ace pulsatorii pentru curăţirea suprafeţelor metalice supuse coroziunii ce înlocuieşte un dispozitiv similar care se importa. S-a renunţat de asemenea la importul filtrelor de la instalaţia de săruri de magneziu. În combinat se execută în bune condiţii ramele acestor filtre.

*

Pentru acest an, în domeniul cosmeticelor au fost contractate 63 de sortimente noi fiind în curs de contractare alte circa 30 de sortimente. Anul 1977 va fi marcat în acest sector de preocuparea colectivelor întreprinderilor de cosmetice „MIRAJ", „NIVEEA" şi „FARMEC" de a-şi completa gamele de produse cu sortimente noi potrivit cerinţelor consumatorilor. Menţionăm lansarea unor noutăţi din seria produselor „Margareta", „Magnolia", „Gazel". Gamele acestora se vor îmbogăţi cu noi ape de colonie-spray, creme hidratante, spumante pentru baie, pudre compacte, sidefate, loţiuni tonice, măşti de faţă, deodorante, lacuri de păr tonice şi altele.

MARIUS MUNTEANU

Dinamica sitelor pendulare

III. Generator cu doi volanți cu mase neechilibrate care se rotesc în sensuri contrare

D.C. 621.92

The movement of the working part of pendulating sieves driven by a vibration generator with two flywheels with unbalanced masses rotating in the opposite direction was studied. The movement is descriebed by a system of non-linear differential equations with variable coeficients. Analytical expressions of the solutions of the equation system for the case of the fundamental components of small-amplitude, periodical movements are obtained. By modifying the phase displacement angle between the unbalanced masses there have been obtained the following types of movements in the working parts: a complex pendulous movement in a revolving vertical plane with variation posibilites for the speed of the revolving plane and the periodical movement character, and a pendulous movement in a fixed vertical plane.

Se consideră cazul antrenării sitei pendulare ([1] fig. 1) prin intermediul unui generator de vibrații cu doi volanți ([2] fig. 1), care se rotesc în sensuri contrare cu viteza unghiulară constantă ω. Organul de lucru împreună cu suportul volanților poate avea o mișcare relativă în raport cu tija de susținere.

Ecuațiile diferențiale ale mișcării

În prima parte a articolului, au fost deduse expresiile momentului cinetic absolut în raport cu punctul de articulație fixă ([1] fig. 2, rel. [7]):

$$K_{ox} = -J_3\,\dot{\gamma} + K_{oc}\,\beta$$

$$K_{oy} = J_2\dot{\beta} + K_{oc}\,\gamma$$

$$K_{oz} = J_3\beta\dot{\gamma} - J_2\dot{\beta}\gamma + J_1\dot{\beta}\gamma + K_{oc} \qquad (1)$$

Momentul cinetic al mișcării relative K_{oc} se calculează cu relațiile:

$$K_{oc} = K_{1c} + K'_{2c} + K''_{2c}$$

$$K'_{2c} = K'_{2cr} + K'_{2cg};\ K''_{2c} = K''_{2cr} + K''_{2cg} \qquad (2)$$

Din figurile 1 și 2 rezultă:

$$K'_{2cr} + K''_{2cr} = J'(\omega - \Omega) - J'(\omega + \Omega) - 2\,mr^2\,\Omega$$

$$K'_{2cg} = -m_0e^2\,\Omega - m_0\,r^2\,\Omega - m_0\,e^2\omega + 2m\,r\,e\,\Omega\cos(\omega t + \alpha) - mer\,\omega\cos(\omega t + \alpha) \qquad (3)$$

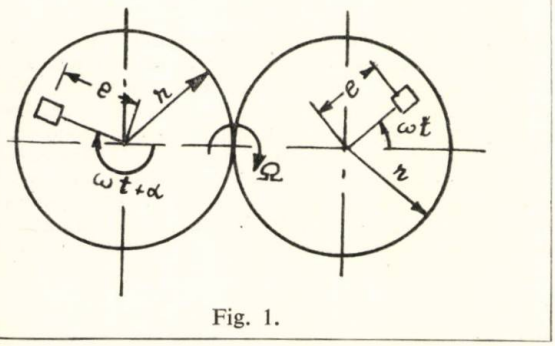


Fig. 1.

Momentul cinetic K'_{2cg} este dat de relația ((1'), [2]) Rezultă în final:

$$K_{0c} = -\left[J'_1 + 4\,r\,e\,m_0\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\sin\frac{\alpha}{2}\right]\Omega + 2re\,m_0\,\omega\cos\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\cos\frac{\alpha}{2} \qquad (4)$$

unde J' este dat de relațiile ((3), [2]).

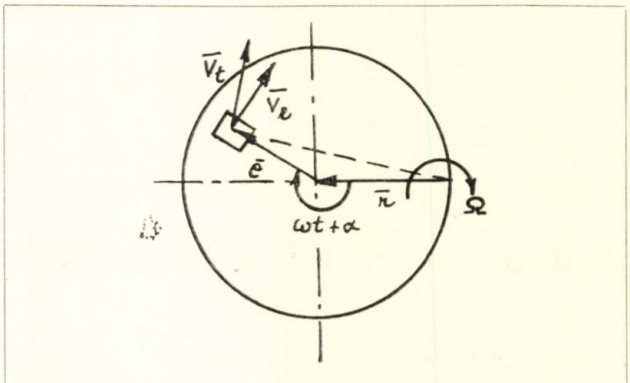


Fig. 2.

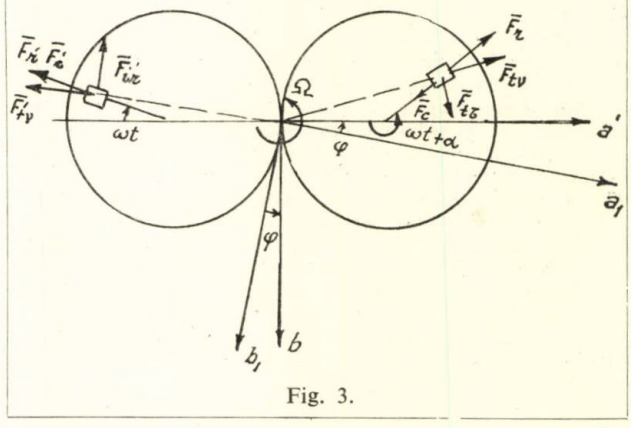


Fig. 3.

În figura 3 sînt reprezentate forțele de inerție ale maselor neechilibrate în mișcarea relativă. Rezultanta acestui sistem

de forțe redus la punctul O se proiectează succesiv pe axele $O_1\,a'$, $O_1\,b'$ și $O_1\,a_1$, $O_1\,b_1$. Rezultă:

$$Fa_1 = -2\,m_0 e\,\omega^2 \cos\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\cos\left(\varphi - \frac{\alpha}{2}\right) +$$

$$+ 4\,m_0 e\,\omega\,\Omega \sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\sin\left(\varphi + \frac{\alpha}{2}\right) +$$

$$+ 2\,m_0\,\Omega^2\,e\cos\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\cos\left(\varphi - \frac{\alpha}{2}\right) -$$

$$2\,m_0\,e\,\dot{\Omega}\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2} + \varphi\right)\cos\frac{\alpha}{2}$$

$$Fb_1 = 2\,m_0\,e\,\Omega^2\cos\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\sin\left(\varphi + \frac{\alpha}{2}\right) -$$

$$- 4\,m_0\,\Omega\,\omega\,e\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\cos\left(\varphi + \frac{\alpha}{2}\right) -$$

$$- 2\,m_0\,e\,\Omega^2\cos\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\sin\left(\varphi - \frac{\alpha}{2}\right) -$$

$$- 2\,m_0\,e\,\dot{\Omega}\cos\left(\omega t + \frac{\alpha}{2} - \varphi\right)\cos\frac{\alpha}{2} \qquad (5)$$

Expresia momentului rezultant al forțelor de inerție și al forțelor de greutate, luat în raport cu punctul de articulație O, este:

$$\overline{M}_{oF} = (-l\,F_{b_1} + l\,G\gamma)\,\overline{\imath} + (lF_{a_1} - l\,G\beta)\,\overline{J} + (l\,F_{b_1}\beta - l\,F_{a_1}\gamma)\,\overline{K} \qquad (6)$$

Derivata momentului cinetic relativ K_{oc} este:

$$\mathring{K}_{0c} = -\left[J_1' + 4\,m_0\,re\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\sin\frac{\alpha}{2}\right]\Omega +$$

$$+ 2\,rem_0\,\omega\cos\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\cos\frac{\alpha}{2} \qquad (7)$$

Aplicînd teorema momentului cinetic în legătură cu relațiile (1), (6) și ținînd seamă de expresiile (5), (7), se obține următorul sistem de ecuații diferențiale neliniare cu coeficienți periodici:

$$J\ddot{\gamma} + (J_1' + 2a)\,\dot{\beta}\,\Omega + (J_1' + 2\,a)\,\beta\,\dot{\Omega} - u\,\omega\dot{\beta} +$$

$$+ 2\,b\,\omega\,\beta\,\Omega + V\omega^2\beta - Z\,\omega^2\sin\left(\varphi + \frac{\alpha}{2}\right) + l\,G\,\gamma +$$

$$+ 2\,n\,\omega\,\Omega\cos\left(\varphi - \frac{\alpha}{2}\right) + Z\Omega^2\sin\left(\varphi - \frac{\alpha}{2}\right) +$$

$$+ q\,\dot{\Omega}\cos\left(\omega t + \frac{\alpha}{2} - \varphi\right) = 0$$

$$J\ddot{\beta} - (J_1' + 2\,a)\,\dot{\gamma}\,\Omega - (J_1' + 2a)\,\gamma\,\dot{\Omega} + u\,\omega\dot{\gamma} - 2b\,\omega\,\gamma\,\Omega -$$

$$- V\omega^2\,\gamma + Z\,\omega^2\cos\left(\varphi - \frac{\alpha}{2}\right) + l\,G\,\beta - 2n\omega\,\Omega\sin\left(\varphi + \frac{\alpha}{2}\right) - Z\Omega^2\cos\left(\varphi - \frac{\alpha}{2}\right) + q\,\dot{\Omega}\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2} + \varphi\right) = 0 \qquad (8)$$

$$J\beta\ddot{\gamma} + (J_1 - J)\,\ddot{\beta}\gamma + J_1\dot{\beta}\,\dot{\gamma} - (J_1' + 2a)\,\dot{\Omega} - 2b\omega\Omega -$$

$$- Z\beta\omega^2\sin\left(\varphi + \frac{\alpha}{2}\right) + 2\,n\,\omega\,\beta\,\Omega\cos\left(\varphi - \frac{\alpha}{2}\right) +$$

$$+ Z\,\beta\,\Omega^2\sin\left(\varphi - \frac{\alpha}{2}\right) + q\,\beta\,\dot{\Omega}\cos\left(\omega t + \frac{\alpha}{2} - \varphi\right) -$$

$$- Z\,\gamma\,\omega^2\cos\left(\varphi - \frac{\alpha}{2}\right) + 2\,n\,\omega\,\gamma\,\Omega\sin\left(\varphi + \frac{\alpha}{2}\right) +$$

$$+ 2Z\beta\,\Omega^2\cos\left(\varphi - \frac{\alpha}{2}\right) - q\,\gamma\,\dot{\Omega}\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2} + \varphi\right) = V\omega^2$$

Momentele de inerție și notațiile făcute sînt:

$$J = J' - a = \frac{m_1 i_1^2}{2} + \frac{3m\,r^2}{2} + m_0\,e^2 + m_0\,r^2 + (m_1 +$$

$$+ 2m + 2m_0)\,l^2 - 2m_0 re\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\sin\frac{\alpha}{2} \qquad (9)$$

$$J_1 = J_2' - 2a = m_1\,i_1^2 + 3mr^2 + 2\,m_0\,e^2 + 2m_0\,r^2 -$$

$$- 4m_0\,re\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\sin\frac{\alpha}{2}$$

$$2rem_0\cos\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\cos\frac{\alpha}{2} = u$$

$$2rem_0\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\cos\frac{\alpha}{2} = V;\ 2\,m_0\,el\cos\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right) = Z \qquad (10)$$

Studiul mișcării. Prima din ecuațiile (8) se înmulțește cu $-\beta$, a doua cu γ și ambele se adună cu a 3-a. Rezultă:

$$-\dot{\Omega}\,(J_1' + 2a)\,(\beta^2 + \gamma^2 + 1) - \Omega\,[2b\omega\,(\beta^2 + \gamma^2 + 1) +$$

$$+ (J_1' + 2a)\,(\beta\dot{\beta} + \gamma\dot{\gamma}) - \omega^2 V(\beta^2 + \gamma^2 + 1) + u(\beta\dot{\beta} + \gamma\dot{\gamma}) +$$

$$+ J_1\frac{d}{at}(\dot{\beta}\gamma) = 0 \qquad (11)$$

Dacă neglijăm termenul ce conține derivata produsului $\dot{\beta}\gamma$ și utilizăm substituția $\varepsilon = \beta^2 + \gamma^2$ rezultă:

$$\dot{\Omega} + \left[\frac{1}{2(\varepsilon + 1)}\frac{d\varepsilon}{dt} + 2\,\omega\frac{b}{J_1' + 2a}\right]\Omega = \omega^2\frac{V}{J_1' + 2a} -$$

$$- \frac{u}{J_1' + 2a}\cdot\frac{1}{2(\varepsilon + 1)}\cdot\frac{d\varepsilon}{dt} \qquad (12)$$

Pentru condițiile inițiale $t = 0$, $\Omega = 0$, $\beta = \gamma = 0$ ($\varepsilon = 0$) soluția ecuației (12) este de forma:

$$\Omega = e^{-\int_0^t P(t)pt}\int_0^t Q(t)\,e^{\int_0^t P(t)dt}\cdot dt \qquad (13)$$

Integrînd în aceeași manieră ca în [2], se obține:

$$\Omega = -\omega\frac{b_0\cos\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)}{J_1' + 2\,a_0\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)} +$$

$$+ \omega\frac{b_0\cos\frac{\alpha}{2}}{J_1' + 2a_0\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)}(\varepsilon + 1)^{-\frac{1}{2}} \qquad (14)$$

Ținînd seamă că ε este foarte mic, rezultă:

$$\Omega = \omega\frac{b_0\cos\frac{\alpha}{2} - b_0\cos\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)}{J_1' + 2\,a_0\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)} -$$

$$- \omega\frac{\varepsilon}{2}\frac{b_0\cos\frac{\alpha}{2}}{J_1' + 2\,a_0\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)} \qquad (15)$$

În aceste relații s-a notat:

$$a_0 = 2\,re\,m_0\sin\frac{\alpha}{2}\ ;\qquad b_0 = 2\,rem_0\cos\frac{\alpha}{2} \qquad (16)$$

Ultimul termen al relației (16) este neglijabil în raport cu primul, după cum se arată în [2], deci:

$$\Omega \simeq \omega\, b_0 \frac{\cos\frac{\alpha}{2} - \cos\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)}{J_1' + 2\,a_0 \sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)} =$$

$$= \omega \cos\frac{\alpha}{2} \frac{\cos\frac{\alpha}{2} - \cos\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)}{K + 2\sin\frac{\alpha}{2}\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)} \qquad (17)$$

În figura 4 este reprezentată grafic variația funcției (17), unde α este un parametru de reglare. Cele două valori extremale sînt:

$$\Omega_{01} = \frac{\omega}{K}\cos\frac{\alpha}{2}\left(\cos\frac{\alpha}{2} - 1\right) \qquad (18)$$

$$\Omega_{02} = \frac{\omega}{K}\cos\frac{\alpha}{2}\left(\cos\frac{\alpha}{2} + 1\right) \qquad (19)$$

Variația funcțiilor (18) și (19) sînt reprezentate în figurile 5 și 6. Valorile extremale sînt:

$$\Omega_{01\,\max} = \Omega_{02\,\max} = \frac{2\omega}{K} \qquad (20)$$

$$\Omega_{01\,\min} = \Omega_{02\,\min} = -\frac{\omega}{4K} \qquad (21)$$

Din analiza acestor grafice se disting cîteva cazuri-limită. Pentru $\alpha = 0$ $\Omega_{\max} = \Omega_{01\,\max}$ și $\Omega_{\min} = 0$, variația vitezei unghiulare Ω va avea un caracter pulsatoriu cu perioada $\frac{2\pi}{\omega}$ Pentru $\alpha = \pi$, rezultă $\Omega = 0$. Pentru cazurile $\alpha' = \pi - \frac{\pi}{3}$ și $\alpha'' = 3\pi - \frac{\pi}{3}$ sau $\alpha''' = \pi + \frac{\pi}{3}$ și $\alpha^{IV} = 3\pi + \frac{\pi}{3}$, adică pentru un defazaj „înainte" sau în „urmă" al maselor neechilibrate cu $\frac{3\pi}{3}$ rezultă $\Omega_{\min} = \Omega_{01\,\min}$, $\Omega_{\max} < \Omega_{01\max}$.

Pentru $\alpha \in \left(0, \frac{2\pi}{3}\right)$, cînd α ia valori începînd cu $\frac{2\pi}{3}$ pînă la 0, punctul de intersecție $t = \frac{2\pi - \alpha}{\omega}$ se deplasează de la $\frac{4\pi}{3\omega}$ pînă la $\frac{2\pi}{\omega}$, valoarea minimă a funcției scade pînă la 0, iar valoarea maximă crește pînă la $\Omega_{\max}$. Pentru $\alpha \in \left(\frac{2\pi}{3}, \pi\right)$ cînd α ia valori începînd cu $\frac{2\pi}{3}$ pînă la π punctul de intersecție se deplasează de la $4\pi/2\omega$ pînă la π/ω, și ambele valori extreme scad pînă la 0.

Integrînd expresia (17), rezultă legea de variație a unghiului φ:

$$\varphi = \frac{2\,b_0\cos\frac{\alpha}{2}}{\sqrt{J_1' - 4\,a_0^2}}\left[n\pi + arctg\left|\frac{J_1'\,\mathrm{tg}\left(\frac{\omega t}{2} + \frac{\alpha}{4}\right) + 2\,a_0}{\sqrt{J_1'^2 - 4a_0^2}}\right| - \right.$$

$$\left. - \operatorname{arctg}\frac{J_1'\,\mathrm{tg}\frac{\alpha}{4} + 2\,a_0}{\sqrt{J_1'^2 - 4a_0^2}}\right] - \frac{b_0}{a_0}\ln\frac{J_1' + 2a_0\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)}{J_1' + 2a_0\sin\frac{\alpha}{2}} \qquad (22)$$

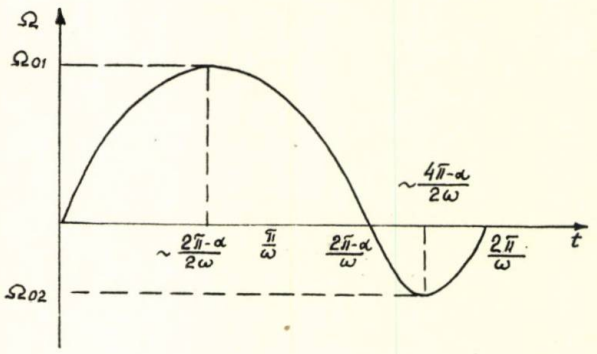


Fig. 4.

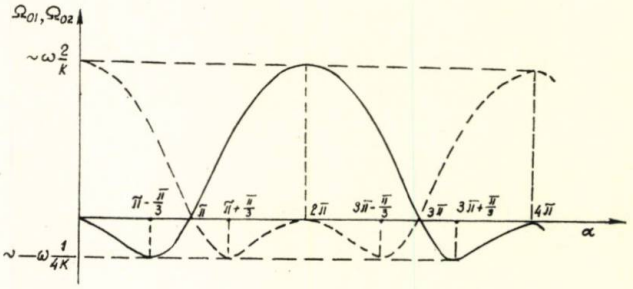


Fig. 5.

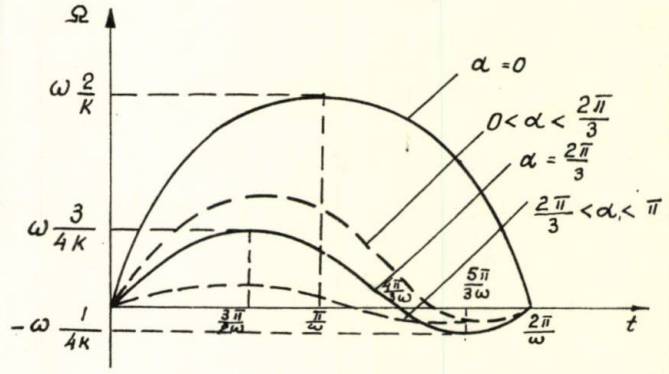


Fig. 6.

$$t \in \left[\frac{2n-1}{\omega}\pi - \frac{\alpha}{2\omega};\ \frac{2n+1}{\omega}\pi - \frac{\alpha}{2\omega}\right];\ n = 0,1,2,\ldots$$

adică:

$$\varphi = \frac{2\cos^2\frac{\alpha}{2}}{\sqrt{K^2 - 4\sin^2\frac{\alpha}{2}}}\left[n\pi + \operatorname{arctg}\frac{\mathrm{tg}\left(\frac{\omega t}{2} + \frac{\alpha}{4}\right) + \frac{2}{K}\sin\frac{\alpha}{2}}{\sqrt{1 - \frac{4}{K^2}\sin^2\frac{\alpha}{2}}} - \right.$$

$$- \operatorname{arctg}\frac{\mathrm{tg}\frac{\alpha}{4} - \frac{2}{K}\sin\frac{\alpha}{2}}{\sqrt{1 - \frac{4}{K^2}\sin^2\frac{\alpha}{2}}} -$$

$$\left. - \operatorname{ctg}\frac{\alpha}{2}\ln\frac{K + 2\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\sin\frac{\alpha}{2}}{K + 2\sin^2\frac{\alpha}{2}}\right] \qquad (23)$$

$$t \in \left[\frac{2n-1}{\omega}\pi - \frac{\alpha}{2\omega};\ \frac{2n+1}{\omega}\pi - \frac{\alpha}{2\omega}\right];\ n = 0,1,2,\ldots$$

Neglijînd într-o primă aproximație termenii ce conțin pe K (K fiind foarte mare) din funcțiile arc tg., rezultă:

$$\varphi \simeq \frac{2\cos^2\frac{\alpha}{2}}{\sqrt{K^2-4\sin^2\frac{\alpha}{2}}}\left[n\pi+\operatorname{arctg}\operatorname{tg}\left(\frac{\omega t}{2}+\frac{\alpha}{4}\right)-\right.$$

$$\left.-\operatorname{arc\,tg}\cdot\operatorname{tg}\frac{\alpha}{4}\right]-\operatorname{ctg}\frac{\alpha}{2}\ln\frac{K+2\sin\frac{\alpha}{2}\sin\left(\omega t+\frac{\alpha}{2}\right)}{K+2\sin^2\frac{\alpha}{2}} \tag{24}$$

Deci:

$$\varphi \simeq \frac{2\cos^2\frac{\alpha}{2}}{\sqrt{K^2-4\sin^2\frac{\alpha}{2}}}\omega t-\operatorname{ctg}\frac{\alpha}{2}\ln\frac{K+2\sin\frac{\alpha}{2}\sin\left(\omega t+\frac{\alpha}{2}\right)}{K+2\sin^2\frac{\alpha}{2}} \tag{25}$$

Se observă că pentru $\alpha=\pi$, $\varphi=0$, iar pentru $\pi<\alpha<0$:

$$\varphi \simeq \frac{2\cos^2\frac{\alpha}{2}}{\sqrt{K^2-4\sin^2\frac{\alpha}{2}}}\omega t \tag{26}$$

deoarece;

$$\ln\frac{1+\frac{2}{K}\sin\frac{\alpha}{2}\sin\left(\omega t+\frac{\alpha}{2}\right)}{1+\frac{2}{\pi}\sin^2\frac{\alpha}{2}} \simeq \ln 1=0 \tag{27}$$

Pentru $\alpha=0$, după o trecere la limită se obține:

$$\varphi \simeq 2\frac{\omega}{K}t-\frac{2}{K}\sin\omega t$$

Deci:

$$\varphi=\omega_1 t \tag{28}$$

cu:

$$\omega_1=\frac{\omega}{K_1}\ ;\qquad K_1=\begin{cases}=\dfrac{\sqrt{K^2-4\sin^2\frac{\alpha}{2}}}{2\cos^2\frac{\alpha}{2}} & \text{pentru } \pi<\alpha<0\\ =K \text{ pentru } \alpha=0 \text{ și } \dfrac{2}{K}\sin\omega t\simeq 0\end{cases} \tag{29}$$

Ținînd seamă de accelerația unghiulară $\dot{\Omega}$:

$$\dot{\Omega}=\omega^2 b_0\frac{J_1'\sin\left(\omega t+\frac{\alpha}{2}\right)+2a_0\left[1-\cos\frac{\alpha}{2}\cos\left(\omega t+\frac{\alpha}{2}\right)\right]}{\left[J_1'+2a_0\sin\left(\omega t+\frac{\alpha}{2}\right)\right]^2} \tag{30}$$

precum și de relațiile (17) și (28), primele două ecuații ale sistemului (8) devin:

$$J'-a_0\sin\left(\omega t+\frac{\alpha}{2}\right)\dot{\gamma}-\omega b_0\left[2\cos\left(\omega t+\frac{\alpha}{2}\right)-\right.$$

$$\left.-\cos\frac{\alpha}{2}\right]\dot{\beta}+2b_0\omega^2\sin\left(\omega t+\frac{\alpha}{2}\right)\beta+lG\gamma=F_1(t)$$

$$J'-a_0\sin\left(\omega t+\frac{\alpha}{2}\right)\ddot{\beta}+\omega b_0\left[2\cos\left(\omega t+\frac{\alpha}{2}\right)-\right.$$

$$\left.-\cos\frac{\alpha}{2}\right]\dot{\gamma}-2b_0\omega^2\sin\left(\omega t+\frac{\alpha}{2}\right)\gamma+lG\beta=F_2(t) \tag{31}$$

Expresiile funcțiilor $F_1(t)$ și $F_2(t)$ sînt de forma:

$$F_1(t)=\frac{q_0\omega^2}{2}\left[\sin\left[(\omega+\omega_1)t+\alpha\right]-\sin(\omega-\omega_1)t\right]+$$

$$+\frac{q_0\omega^2}{K}F_1'(\omega t)+\frac{q_0\omega^2}{K^2}F_1''(\omega t)+\frac{q_0\omega^2}{K^3}F_1'''(\omega t)$$

$$F_2(t)=-\frac{q_0\omega^2}{2}\left[\cos\left[(\omega-\omega_1)t+\alpha\right]+\cos(\omega+\omega_1)t\right]+$$

$$+\frac{q_0\omega^2}{K}F_2'(\omega t)+\frac{q_0\omega^2}{K^2}F_2''(\omega t)+\frac{q_0\omega^2}{K^3}F_2'''(\omega t) \tag{32}$$

unde $F_1',\ldots F_2'''$ sînt funcții periodice.

Menținînd doar primii termeni ai funcțiilor perturbatoare (32), sistemul de ecuații diferențiale liniare cu coeficienți periodici (31) se pot scrie astfel:

$$\left[1-\frac{\sin\frac{\alpha}{2}}{K'}\sin\left(\omega t+\frac{\alpha}{2}\right)\right]\ddot{\gamma}-$$

$$-\frac{\omega\cos\frac{\alpha}{2}}{K'}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[\left[2\cos\left(\omega t+\frac{\alpha}{2}\right)-\cos\frac{\alpha}{2}\right]\beta\right]+$$

$$+\frac{lG}{J'}\gamma=\frac{q_0\omega^2}{2J'}\left[\sin\left[(\omega+\omega_1)t+\alpha\right]-\sin(\omega-\omega_1)t\right]$$

$$\left[1-\frac{\sin\frac{\alpha}{2}}{K'}\sin\left(\omega t+\frac{\alpha}{2}\right)\right]\ddot{\beta}+ \tag{33}$$

$$+\frac{\omega\cos\frac{\alpha}{2}}{K'}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[\left[2\cos\left(\omega t+\frac{\alpha}{2}\right)-\cos\frac{\alpha}{2}\right]\gamma\right]+$$

$$+\frac{lG}{J'}\beta=-\frac{q_0\omega^2}{2J'}\left[\cos\left[(\omega-\omega_1)+\alpha\right]+\cos(\omega+\omega_1)t\right]$$

Notațiile făcute sînt:

$$K=\frac{J_1'}{2m_0re}\ ;\quad K'=\frac{J'}{2m_0re}\ . \tag{34}$$

Deoarece K' este foarte mare ($K'>K>100$), termenul $\frac{1}{K'}$, poate fi considerat drept un parametru mic în raport cu ceilalți coeficienți, sistemul liniarizat corespunzător sistemului (33) este:

$$\ddot{\gamma}+C_1\gamma=C_0\left[\sin\left[(\omega+\omega_1)t+\alpha\right]-\sin(\omega-\omega_1)t\right]$$

$$\ddot{\beta}+C_1\beta=-C_0\left[\cos\left[(\omega-\omega_1)t+\alpha\right]+\cos(\omega+\omega_1)t\right] \tag{35}$$

unde coeficienții adimensionali C_0, C_1 sînt dați de expresiile:

$$C_1=2\frac{p_0^2(\mu_1+2+2\mu_0)\zeta}{\mu_1\eta_1^2+3+2\mu_0\xi^2+2\mu_0+2(\mu_1+2+2\mu_0)\zeta^2} \tag{36}$$

$$C_0=2\omega^2\frac{\mu_0\xi\zeta}{\mu_1\eta_1^2+3+2\mu_0\xi^2+2\mu_0+2(\mu_1+2+2\mu_0)\zeta^2} \tag{37}$$

cu notațiile ([2] (38)].

Soluțiile staționare ale ecuațiilor diferențiale decuplate (35) sînt:

$$\gamma=\gamma_{01}\sin\left[(\omega_1+\omega)t+\alpha\right]-\gamma_{02}\sin(\omega-\omega_1)t$$

$$\beta=-\beta_{01}\cos\left[(\omega-\omega_1)t+\alpha\right]-\beta_{02}\cos(\omega+\omega_1)t \tag{38}$$

unde:

$$\gamma_{01} = \beta_{02} = \tag{39}$$

$$= \left| \frac{2\mu_0 \xi\zeta}{2(\mu+2+2\mu_0)\zeta^2\left[1-\dfrac{p_0^2}{\omega^2\left(1+\dfrac{1}{K_1}\right)^2}\right]+\mu_1\eta_1^2+2_0\mu\xi^2+2\mu_0} \right|$$

$$\gamma_{02} = \beta_{01} = \tag{40}$$

$$= \left| \frac{2\mu_0 \xi\zeta}{2(\mu+2+2\mu_0)\zeta^2\left[1-\dfrac{p_0^2}{\omega^2\left(1-\dfrac{1}{K_1}\right)^2}\right]+\mu_1\eta_1^2+2\mu_0\xi^2+2\mu_0} \right|$$

Expresiile vitezelor unghiulare critice sînt:

$$\omega_{cr1}^2 = \frac{p_0^2}{1+\dfrac{\mu_1\eta_1^2+3+2\mu_0\xi^2+2\mu_0}{2(\mu+2+2\mu_0)\zeta^2}\left[1+\dfrac{1}{K_1}\right]}; \tag{41}$$

$$\omega_{cr2}^2 = \frac{p_0^2}{1+\dfrac{\mu_1\eta_1^2+3+2\mu_0\xi^2+2\mu_0}{2(\mu+2+2\mu_0)\zeta^2}\left[1-\dfrac{1}{K_1}\right]}$$

Deoarece termenul $\frac{1}{k_1}$, este neglijabil, în relațiile (39), (40) și (41), valorile amplitudinilor sînt egale între ele și egale cu:

$$\gamma_0 = \beta_0 = \tag{42}$$

$$= \frac{2\mu_0 \xi\zeta}{2(\mu+2+2\mu_0)\zeta^2\left[1-\dfrac{p_0^2}{\omega^2}\right]+\mu_1\eta_1^2+3+2\mu_0\xi^2+2\mu_0}$$

De asemenea:

$$\omega_{cr1}^2 = \omega_{cr2}^2 = \omega_{cr}^2 = \frac{p_0^2}{1+\dfrac{\mu_1\eta_1^2+3+2\mu_0\xi^2+2\mu_0}{2(\mu+2+2\mu_0)\zeta^2}} \tag{43}$$

Ținînd seamă de (42), după transformări elementare ecuațiile (38) se scriu astfel:

$$\gamma = -2\gamma_0 \cos\left(\omega t+\frac{\alpha}{2}\right)\sin\left(\omega_1 t+\frac{\alpha}{2}\right)$$

$$\beta = -2\beta_0 \cos\left(\omega t+\frac{\alpha}{2}\right)\cos\left(\omega_1 t+\frac{\alpha}{2}\right) \tag{44}$$

Coordonatele centrului de greutate al organului de lucru sînt [1]:

$$x = l \sin\beta\cos\gamma \simeq l\beta$$

$$y = l \sin\gamma \simeq l\gamma \tag{45}$$

Trecînd în coordonate polare, ecuațiile parametrice ale mișcării centrului de greutate al organului de lucru sînt:

$$\rho = 2\rho_0 \cos\left(\omega t+\frac{\alpha}{2}\right) \tag{46}$$

$$\theta = \omega_1 t+\frac{\alpha}{2} \tag{47}$$

cu notația:

$$\rho_0 = l\beta_0 = l\gamma_0 \tag{48}$$

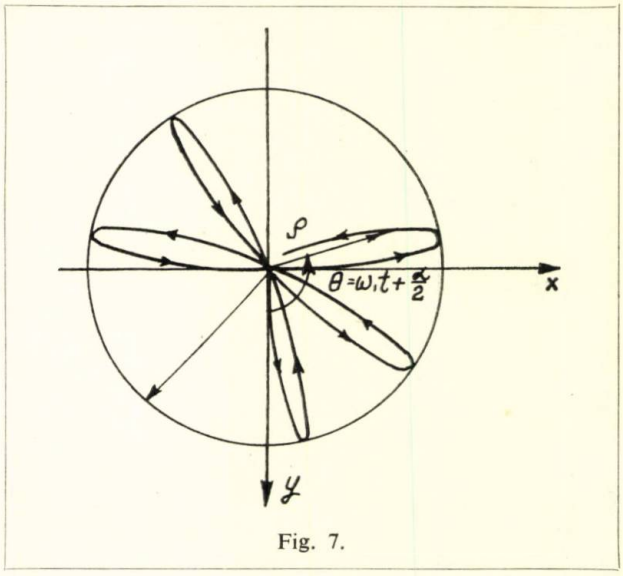


Fig. 7.

Acest punct se va deplasa într-o mișcare relativă rectilinie oscilatorie armonică cu pulsația ω pe dreptata de ecuație (45), care la rîndul ei va efectua o mișcare de rotație de transport cu viteza unghiulară constantă ω_1. Traiectoria absolută descrisă de centrul de greutate al organului de lucru va fi curba stelată din figura 7. Ecuația acesteia în coordonate polare este:

$$\rho = 2\rho_0 \cos\left[K_1\theta+\frac{\alpha}{2}(1-K_1)\right] \tag{49}$$

La o rotație completă a dreptei (47) vor fi descrise K_1 bucle, dacă K_1 este impar, și $2K_1$ bucle, dacă K_1 este par. Numărul minim de bucle descrise este cînd $\alpha = 0$ și $K_1 = K$. Pentru $\alpha \to \pi$, $\omega_1 \to 0$ $K_1 \to \infty$, iar mișcarea organului de lucru tinde spre o mișcare pendulară într-un plan vertical fix. Într-adevăr pentru cazul particular $\alpha = \pi$ primele două ecuații (8), cu condiția inițială $t = 0$, $\varphi = 0$ (deoarece $\Omega = 0$), devin:

$$\left[J'-a_0\sin\left(\omega t+\frac{\alpha}{2}\right)\right]\ddot{\gamma}+lG\gamma = q_0\,\omega^2\sin\omega t \tag{50}$$

$$\left[J'-a_0\sin\left(\omega t+\frac{\alpha}{2}\right)\right]\ddot{\beta}+lG\beta = 0$$

Neglijînd termenii variabili din coeficienți, mișcarea întreținută este descrisă de ecuația:

$$\ddot{\gamma}+C_1\gamma = 2C_0\sin\omega t \tag{51}$$

cu soluția staționară:

$$\gamma = \gamma_\pi \sin\omega t \tag{52}$$

și caracteristicile mișcării:

$$\gamma_\pi = 2\gamma_0;\quad \omega_{cr\pi} = \omega_{cr}$$

Revenind la cazul general, trebuie arătat că traiectoria unui punct oarecare al organului de lucru se poate obține ținînd seamă că peste mișcarea de translație curbilinie descrisă, se suprapune o mișcare de rotație periodică cu viteza unghiulară Ω efectuată de organul de lucru în jurul axului de susținere.

Traiectoria stelată de ecuație (49) reprezintă componenta fundamentală a mișcării vibratorii a centrului organului de lucru. Această traiectorie va fi deformată de un grup de armonici ce provin din liniarizarea expresiei (23) a variației unghiului φ, din neglijarea termenilor de ordin $\geqslant \frac{1}{K}$ și $\frac{1}{K'}$ din expresiile (32) și ecuațiile (33). În realitate, dreapta de ecuație (47) se rotește cu viteza unghiulară periodică Ω, iar mișcarea punctului pe această dreaptă va fi o mișcare periodică descrisă aproape complet de o funcție de forma (32).

Cu cît coeficienții K și K' (34) sînt mai mari, cu atît efectul armonicilor va fi mai mic. În aceste rapoarte J_1' reprezintă momentul de inerție al tuturor maselor redus în raport cu axa de rotație, J' — momentul redus în raport cu o axă ce trece prin punctul de sprijin fix 0, perpendiculară pe axa de rotație, e și m_0 — excentricitatea și, respectiv, masa greutății neechilibrate, iar r — raza volantului. Pentru datele adimensionale prescrise [1], $K > K' \geqslant 100$, deci precizia relațiilor obținute este absolut satisfăcătoare. Pe de altă parte, pentru K și K' dați, efectul armonicilor este minim (practic nul) cînd $\alpha = \pi$ și este maxim cînd $\alpha = 0$.

Pentru o investigație completă a mișcării sînt necesare studiul stabilității, în sensul stabilirii domeniilor de stabilitate, precum și analiza posibilității apariției fenomenului de rezonanță parametrică.

Concluzii

În cele trei părți ale acestei lucrări s-au studiat mișcările periodice staționare de mică amplitudine ale organului de lucru al sistemelor pendulare. Centrul de organului de lucru are o formă de taler circular și descrie curbe pe o sferă, care pentru amplitudini mici pot fi considerate cuprinse în planul tangent la sferă. Organul de lucru poate avea o mișcare relativă în jurul axului de suspensie. Felul mișcării depinde de tipul generatorului de vibrații, precum și de parametrul de reglare α— unghiul de defazaj între masele neechilibrate pentru cazul generatorului cu doi volanți. Parametrii de reglare a amplitudinii sînt: masa neechilibrată m_0 și excentricitatea de montaj e. Se obțin astfel următoarele tipuri principale de site pendulare:

1. Generator de vibrații cu un volant cu masă neechilibrată:

— Sită pendulară cu mișcare de precesie regulată a organului de lucru.

2. Generator de vibrații cu doi volanți cu mase neechilibrate ce se rotesc în același sens:

a. $\alpha = 0$ — sită pendulară cu mișcare de translație circulară a organului de lucru.

b. $0 < \alpha < \pi$ cu o valoare extremală pentru $\alpha = \frac{\pi}{3}$ — sită pendulară cu mișcare de precesie neregulată a organului de lucru.

c. $\alpha = \pi$ — sită pendulară cu mișcare periodică de rotație a organului de lucru în jurul axului de susținere.

3. Generator de vibrații cu doi volanți cu mase neechilibrate, care se rotesc în sensuri contrare:

a. $0 \leqslant \alpha < \pi$ cu două valori extremale pentru $\alpha = 0$ și $\alpha = \frac{2\pi}{3}$ — sită pendulară cu mișcare pendulară complexă într-un plan vertical rotitor.

b. $\alpha = \pi$ — sită pendulară cu mișcare pendulară a organului de lucru într-un plan vertical fix.

Exemplu de calcul. Se consideră sita pendulară cu următoarele elemente dimensionale constructive:

$$m_0 = 2\ \text{kg};\quad m = 10\ \text{kg};\quad m_1 = 100\ \text{kg}$$
$$e = 200\ \text{mm};\quad r = 400\ \text{mm};\quad l = 2000\ \text{mm};$$
$$i_1 = 400\ \text{mm};\quad n = 1000\ \text{rot/min};$$

Notațiile adimensionale [2], (38) ce corespund acestor date sînt:

$$\mu_0 = 0{,}2;\quad \mu_1 = 10;\quad \xi = 0{,}5;\quad \eta_1 = 1;\quad \zeta = 5$$

Cu ajutorul relațiilor (9) și (34) se obține:

$$J_1 = 50.660\ \text{kg cm}^2;\quad J_1' = 2\,120\ \text{kg cm}^2;$$
$$K = 66;\quad K' = 158$$

Considerăm cazurile:

1. $0 \leqslant \alpha < \pi$ cu valorile maximale $\alpha = 0$ și $\alpha = \frac{2\pi}{3}$.

Valoarea amplitudinii unghiulare (42) este:

$$\gamma_0 = \beta_0 = 0{,}00028\ \text{rad}$$

Amplitudinea mișcării centrului de masă (48) este:

$$\rho_0 \simeq 5{,}6\ \text{mm}$$

Ecuația vitezei unghiulare a organului de lucru în jurul axului de susținere Ω (17) este:

$$\Omega = 105 \cos\frac{\alpha}{2}\,\frac{\cos\frac{\alpha}{2} - \cos\left(105\,t + \frac{\alpha}{2}\right)}{66 + 2\sin\frac{\alpha}{2}\sin\left(105\,t + \frac{\alpha}{2}\right)}$$

cu valorile maxime:

$$\Omega_{01} = 16\cos\frac{\alpha}{2}\left(\cos\frac{\alpha}{2} - 1\right);$$

$$\Omega_{02} = 16\cos\frac{\alpha}{2}\left(\cos\frac{\alpha}{2} + 1\right).$$

Ecuațiile parametrice ale mișcării centrului de masă (46,47) sînt:

$$\begin{cases} \rho = 11{,}2\cos\left(105\,t + \frac{\alpha}{2}\right) \\ \theta = \frac{105}{K_1}\,t + \frac{\alpha}{2}. \end{cases}$$

Ecuația curbei stelate (49) este:

$$\rho = 11{,}2\cos\left[K_1\theta + \frac{\alpha}{2}(1 - K_1)\right]$$

Valoarea coeficientului K_1 fiind (26):

$$K_1 = \frac{\sqrt{435 - 4\sin^2\frac{\alpha}{2}}}{2\cdot\cos^2\frac{\alpha}{2}}.$$

Pentru $\alpha = 0$ rezultă:

$$\Omega = 16(1 - \cos 105t);$$
$$\Omega_{01} = 0;\quad \Omega_{02} = 32\ \text{rad/s};$$

$$\begin{cases} \rho = 11{,}2\cos 105\,t; \\ \theta = 32t; \end{cases} \qquad K_1 = 33;\quad \rho = 11{,}2\cos 33\theta$$

Pentru $\alpha = \frac{2\pi}{3}$ rezultă:

$$\Omega = 105\,\frac{1 - 2\cos\left(105\,t + \frac{\pi}{3}\right)}{66 + \sqrt{3}\sin\left(105\,t + \frac{\pi}{3}\right)};$$

$$\Omega_{01} = -0{,}4\ \text{rad/s};\quad \Omega_{02} = 1{,}2\ \text{rad/s};$$

$$\begin{cases} \rho = 11{,}2\cos\left(105\,t + \frac{\pi}{3}\right); & K_1 = 131{,}5; \\ \theta = 0{,}8\,t; & \rho = 11{,}2\cos(131{,}5\,\theta - 43{,}5\pi); \end{cases}$$

2. $\alpha = \pi$.

Valorile amplitudinii unghiulare (53) și amplitudinii sînt:

$$\gamma_\pi = 0{,}0056\ \text{rad};\quad \rho_0 = 11{,}2\ \text{mm}.$$

Celelalte valori sînt:

$$\Omega = 0;\quad \theta = 0\quad (K \to \infty).$$

Bibliografie

1. Munteanu, M. Dinamica sitelor pendulare. I. Rev. Chim. 27, nr. 6, 1976. p 510
2. Munteanu, M. Dinamica sitelor pendulare. II., Rev. Chim. 27, nr. 6 1976. p 963

◇◇◇◇◇

CANDIN LITEANU
IOANA ILEANA PANOVICI

Despre coborîrea limitei de detecție a acetonitrilului în soluții apoase prin spectrometrie în IR

D.C. 543.42:547.239.22

The first part of the paper deals with a theoretical approach of the two stage model meant to define and estimate the detection limit and extension procedure of the detection function of an analytic system by using the multitude signals in two variants: average values and sum values. Further on the experimental data that have been at the core of the detection limit estimation for acetonitrile in aqueous solution relying both on average signals and sum signals have been presented.

Sînt multe situații în care detecția unor concentrații mai mici decît limita de detecție clasică prezintă o importanță deosebită, de exemplu în controlul poluării mediului, în cercetarea biologică, în tehnologia compușilor puri etc.

Prin limită de detecție clasică se înțelege acea valoare a concentrației pentru care semnalului de detecție, valoare individuală, i se asociază o probabilitate de detecție corectă P_{11} odată cu o probabilitate de detecție falsă P_{10} (eroare de genul II), prin intermediul nivelului de decizie y_k, așa cum reiese din modelul în două trepte [1, 2] prezentat în figura 1.

Conform modelului în două trepte pentru definirea și estimarea limitei de detecție din figura 1, tuturor valorilor $y > y_k$ li se asociază probabilitatea de detecție corectă P_{11} (aparțin detecției), precum și probabilitatea de detecție falsă P_{10} (aparțin de fapt fondului).

Prin normarea semnalului y al celor două cîmpuri de fluctuații, adică al zgomotului de fond și al semnalului analitic, valoarea semnalului corespunzător limitei de detecție $\bar{y}_d$ va fi dată de expresia:

$$\bar{y}_d = \bar{y}_0 + z_k \sigma_{y_0} + z_d \sigma_y \qquad (1)$$

expresie care, dacă admitem aproximarea $\sigma_{y_0} \simeq \sigma_y$, devine:

$$\bar{y}_d = \bar{y}_0 + (z_k + z_d) + \sigma_y = \bar{y}_0 + k_d \sigma_y \qquad (2)$$

Abaterea normată z_k corespunde probabilității de detecție falsă P_{10} și se obține din valoarea corespunzătoare a funcției Laplace $\Phi(z_k) = 0{,}5 - P_{10}$, iar abaterea normată z_d corespunde probabilității de detecție corectă P_{11} și se obține de asemenea din valoarea corespunzătoare a funcției Laplace $\Phi(z_d) = P_{11} - 0{,}5$. De exemplu, pentru $P_{10} = 0{,}025, \Phi(z_k) = 0{,}475$, $z_k = 1{,}910$; pentru $P_{11} = 0{,}975$, $\Phi(z_d) = 0{,}475$, $z_d = 1{,}96$, astfel încît $\bar{y}_d = \bar{y}_0 + 3{,}92\ \sigma_y$.

Valoarea $\bar{y}_0$ se obține din ecuația de calibrare:

$$\bar{y} = \bar{y}_0 + bc \qquad (3)$$

pentru concentrații deasupra limitei de detecție $\bar{c}_d$. Valoarea σ_y se obține, de asemenea, din ecuația de calibrare (3) cu ajutorul expresiei:

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} [y_i - (\bar{y}_0 + bc_i)]^2}{n-2}} \qquad (4)$$

Evident, dacă se folosește un număr mic de perechi de valori (y_i, c_i), se obține expresia estimată a ecuației de calibrare:

$$\bar{y} = \bar{y}_0' + bc \qquad (5)$$

precum și expresia estimată a valorii σ_y, adică:

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} [y_i - (\bar{y}_0' + bc_i)]^2}{n-2}} \qquad (6)$$

În concluzie, expresia (2) pentru semnalul de detecție devine:

$$\bar{y}_d' = \bar{y}_0' + k_d s_y \qquad (7)$$

astfel încît în acord cu ecuația (5):

$$\bar{c}_d = (\bar{y}_d' - \bar{y}_0')/b. \qquad (8)$$

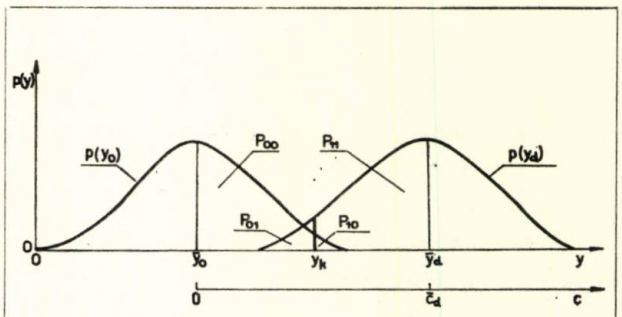


Fig. 1. Modelul în două trepte pentru definirea și estimarea limitei de detecție.

Tabelul 1

VALORILE SEMNALULUI ANALITIC (IMP)/S. PENTRU 9 PROBE-ETALON DE ACETONITRIL OBȚINUTE CU UN SPECTROMETRU IR, tip UR—10.

Concentrație mg, %	2,94	3,92	4,90	5,57	6,53	7,26	8,17	9,04	9,60
$(\bar{y})_{36}$ (imp/sec)	182	188	197	200	204	212	217	224	226
$\sum_{i=1}^{36} y_i$	6 550	6 775	7 089	7 215	7 346	7 640	7 800	8 060	8 126

Pentru coborîrea limitei de detecție singura posibilitate este aceea a folosirii valorilor-sumă ale semnalului analitic [3], în două variante, valori-medie $(\bar{y})_n$ și valori-sumă $\sum_{i=1}^{n} y_i$. În concluzie, semnalul de detecție din valori-medie are expresia:

$$(\bar{y_d})_n = (\bar{y_0})_n + k_d\sigma_{(\bar{y})_n} = (\bar{y_0})_n + k_d \frac{\sigma_y}{\sqrt{n}} \qquad (9)$$

iar limita de detecție $(\bar{c}_d)_n$ corespunzătoare se obține din ecuația de calibrare obținută din valori-medie, respectiv din perechile de valori $[(\bar{y})_n, c]$:

$$(\bar{y_d})'_n = (\bar{y_0})'_n + bc \qquad (10)$$

Din valori-sumă, expresia semnalului de detecție va fi de forma:

$$\left(\overline{\sum y}\right)'_d = \overline{\sum y'_0} + k_d s_{\Sigma y} \qquad (11)$$

iar limita de detecție $(\bar{c}_d)_{\Sigma y}$ corespunzătoare se obține din ecuația de calibrare obținută din valori-sumă, respectiv din perechile de valori $\left(\sum_{i=1}^{n} y_i, c\right)$.

$$\sum y' = \overline{\sum y'_0} + nbc \qquad (12)$$

Așadar, panta acestei drepte de calibrare este de n ori mai mare decît aceea obținută din valori singulare [3] sau din valori-medie (10).

Între cele trei valori $\bar{c}_d$, $(\bar{c}_d)n$ și $(\bar{c}_d)_{\Sigma y}$, există relația de forma:

$$(\bar{c_d})_n = (\bar{c_d})_{\Sigma y} = \frac{\bar{c_d}}{\sqrt{n}} \qquad (13)$$

respectiv:

$$n = \left[\frac{\bar{c_d}}{(\bar{c_d})_n}\right]^2 = \left[\frac{\bar{c_d}}{(\bar{c_d})_{\Sigma y}}\right]^2 \qquad (14)$$

Partea experimentală

Datele au fost obținute prin înregistrări repetate la un spectrometru IR de tip UR-10 (Zeiss), cu înregistrator, căruia i s-a adaptat un integrator. S-au utilizat cuve fixe cu ferestre de clorură de sodiu, cu un strat de soluții cu grosimea de 0,2 cm. Măsurătorile s-au efectuat la frecvență fixă $\nu = 2\,252$ cm^{-1}, pe prisme de LiF, fanta 4, amplificarea 6, sensibilitatea înregistratorului 2, în compensare—cuvă cu CCl_4, care este solventul folosit pentru acetonitril.

Pentru calibrare s-au folosit $N=9$ etaloane de acetonitril, apă și CCl_4 ($c < 10$ mg%). Se agită, apoi se adaugă în fiecare etalon sulfat de sodiu anhidru în vederea îndepărtării apei.

După agitare și decantare, fiecare etalon a fost înregistrat de $n = 36$ ori în condițiile arătate. Datele de etalonare exprimate în impulsuri/sec, undă sînt trecute în tabelul 1.

Rezultate

Prelucrarea datelor sub formă de valori medie. Din cele $N=9$ perechi de valori $[(\bar{y}_i)_{36}, c_i]$, prin metoda celor mai mici pătrate, se obține $\bar{y}_0 = (\bar{y}_0)_n = 162$, $b = 6{,}7$ și $\sigma_y = 8{,}10$ deoarece avem un volum mare de date, $324 = 9 \times 36$. În concluzie, ecuația de calibrare are forma:

$$(\bar{y})_{36} = 162 + 6{,}7\,c \qquad (15)$$

Considerînd $P_{10} = 0{,}025$, $z_k = 1{,}96$, precum și $P_{11} = 0{,}975$, $z_d = 1{,}96$, astfel încît pe baza expresiei (1) rezultă: $\bar{y}_d = 162 + (1{,}96 + 1{,}96) \cdot 7{,}92 = 193{,}0$ și $\bar{c}_d = 4{,}63$ mg%, în cazul folosirii de valori singulare, iar în acord cu expresia (9) $(\bar{y}_d)_{36} = 162 + (1{,}96 + 1{,}96) \cdot 7{,}92/\sqrt{36} = 167{,}2$, respectiv pe baza ecuației (15), $(\bar{c}_d)_{36} = 0{,}77$ mg%, cînd se folosesc drept semnal valori-medie din 36 valori individuale.

Prelucrarea datelor sub formă de valori-sumă. Ecuația de calibrare, pe baza datelor din tabelul 1, deci din cele 9 perechi de valori (Σy_i, c), este de forma:

$$\left(\sum y\right)_{36} = 5860 + 239\,c \qquad (16)$$

pentru care $s_{\Sigma y} = 47{,}5$.

Considerînd aceleași condiții statistice ca și în cazul valorilor-medie în acord cu ecuația (11) se obține $\left(\overline{\Sigma y}\right)_d = 6\,046$ imp./s, iar pe baza expresiei (16) rezultă $(\bar{c}_d)_{\Sigma y} = 0{,}78$ mg %, deci practic aceeași valoare ca și pentru $(\bar{c}_d)_n$.

Concluzii

Așa cum reiese din expresia (13), limita de detecție poate fi coborîtă la valori oricît de mici, dacă semnalul-mulțime rezultă dintr-un număr n de valori individuale suficient de mare. În același timp, numărul n de valori individuale ale semnalului în procesul de detecție trebuie să fie același cu numărul n de valori individuale folosit la obținerea ecuațiilor de calibrare (10) și (12).

Bibliografie

1. Liteanu, C. și Rîcă, I., Mikrochim. Acta [Wien], 1973, p. 745.
2. Liteanu, C., Rîcă, I., Pure Appl. Chem., 44, 1975, p. 535.
3. Liteanu, C., Rîcă, I. și Hopîrtean, E., în curs de publicare.

▲ ▲ ▲

GRIGORE POPA
CONSTANTIN PĂTROESCU
CIREŞICA PETICARU-VÎRGOLICI

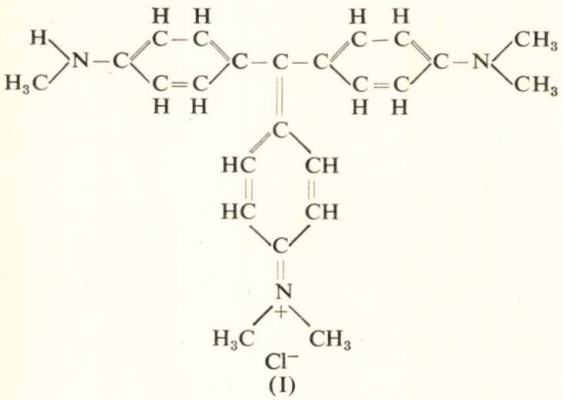
Determinarea spectrofotometrică a Au (III) cu reactivi organici. Reacţia dintre Au (III) şi doi coloranţi bazici

D.C. 543.42.062

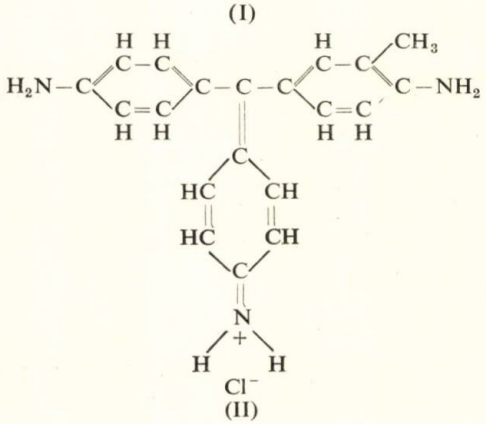
The experimental results of the reactions between Au(III) and two organic dyes (fuxine derivatives) are presented. The reactions were performed in weak acid solutions and the reaction products were stabilised by solvent extraction. The molar coefficients of extinction were $7{,}9 \times 10^4$, $8{,}8 \times 10^4$ respectively.

În literatura de specialitate, se prezintă o serie de studii asupra reacţiilor de culoare dintre ionul Au (III) şi o serie de coloranţi organici bazici, ca: Verde brillant [1], Cristal violet [2], Metil violet [3], Albastru Victoria 4R [4], Astrazon Roza FG [5], Astraviolet 3R [6] etc. Din lucrările respective, se constată că ionul metalic, în prezenţă de acid halogenat, formează compusul tetrahalogenoauric ($HAuX_4$) care în continuare se cuplează cu cationul colorantului conducînd la compuşi extractibili în solvenţi organici.

În lucrarea de faţă, se prezintă rezultatele experimentale asupra reacţiilor dintre Au (III) şi doi coloranţi organici bazici: Violet de genţiană B (I) şi Magenta bazic (II). Ambii coloranţi sînt derivaţi ai fuxinei, diferenţa dintre ei constînd în numărul şi poziţia grupărilor metilice conţinute în moleculă. Coloranţii sînt produse ale firmelor Merck şi, respectiv, Carl Roth—Karlsruhe:



(I)



(II)

Partea experimentală

Reactivii utilizaţi:

— soluţie de aur $1{,}05 \cdot 10^{-4}$ M;
— soluţie apoasă de colorant I 0,01 %;
— soluţie apoasă de colorant II 0,04 %;
— acid clorhidric 0,1 N;
— solvenţi organici: benzen şi ciclohexanonă.

Ustensile şi aparate: pipete, baloane cotate, pîlnii de separare, cuve de 10 mm şi spectrofotometru Spekol.

Procedeul de lucru

În pîlnii de separare de 50 cm³, se pipetează între 0,2 şi 1,2 cm³ soluţie de Au (III). Se adaugă 2 cm³ acid clorhidric 0,1 N şi 5 cm³ soluţie apoasă 0,01 % de colorant I. Se completează cu apă distilată astfel ca în fiecare pîlnie să existe 10 cm³ fază apoasă. Probele se agită puternic, timp de 1 minut, cu 10 cm³ benzen. În mod analog se pregăteşte proba-martor, cu deosebirea că în locul soluţiei de aur se pipetează apă distilată.

Pentru colorantul II se lucrează în mod identic, cu deosebirea că se pipetează între 0,1 şi 1,0 cm³ soluţie de Au (III), 2,5 cm³ HCl 0,1 N, 1,5 cm³ soluţie apoasă 0,04% de colorant II, iar extracţia compusului colorat format se face cu un amestec 2:1 de benzen şi ciclohexanonă.

După separarea fazelor, straturile organice se trec în cuve de 10 mm şi se examinează absorbanţa la 605 şi, respectiv, 555 nm.

Interpretarea rezultatelor

Influenţa lungimii de undă. Pentru 2,5 μg Au/cm³ şi lucrînd cu 5 cm³ de colorant 0,01%, complexul de asociere dintre Au (III) şi colorantul I prezintă două maxime de absorbţie: primul mai puţin pronunţat la 540 nm şi al doilea mai evident la 605 nm. De aceea, toate experienţele în continuare s-au efectuat la 605 nm.

Experimentînd cu aceeaşi cantitate de aur şi cu 1,5 cm³ soluţie de colorant 0,04 %, se constată că complexul dintre Au (III) şi colorantul II are absorbanţa maximă la 555 nm. Influenţa lungimii de undă

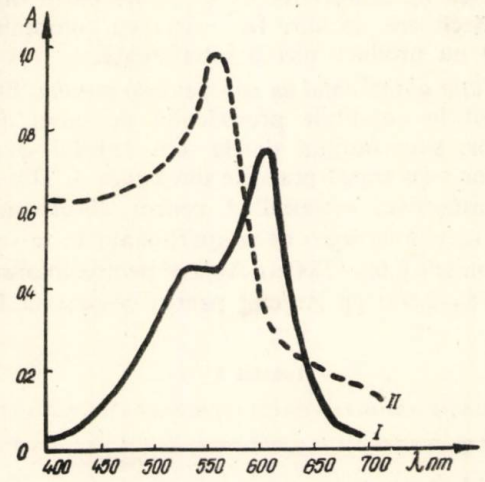


Fig. 1. Variația absorbanței cu lungimea de undă.

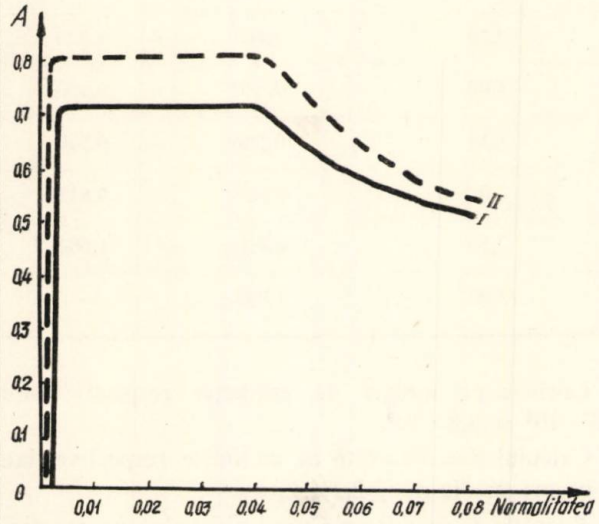


Fig. 2. Variația absorbanței cu aciditatea soluției.

asupra absorbanței se prezintă în figura 1, care confirmă afirmațiile făcute.

Influența acidității. Menținînd constante concentrațiile de aur și de colorant (vezi influența lungimii de undă), s-a studiat modul în care concentrația acidului clorhidric influențează asupra absorbanței (fig. 2). Din figura 2, se constată că absorbanța are valoarea maximă cînd concentrația acidului clorhidric din soluție se situează între 0,005 și 0,04 N.

Faptul că aciditatea soluției trebuie să fie mică pentru ca reacția să decurgă în condiții optime are avantajul de a elimina interferența altor metale trivalente care dau reacții asemănătoare, dar în soluții mult mai acide.

Influența concentrației de colorant. În figura 3, se prezintă dependența absorbanței de concentrația colorantului din soluție, pentru 2,5 μg Au/cm³ și la aciditatea 0,01 N. Din figură rezultă că reacția decurge în condiții optime, dacă se realizează o concentrație de colorant I de peste $7,8 \cdot 10^{-5}$M. Pentru colorantul II, concentrația trebuie să se situeze între limitele $10,65 \cdot 10^{-5}$M — $14,20 \cdot 10^{-5}$M. Interesant este faptul că absorbanța scade cînd concentrația colorantului variază în afara acestor limite. Atunci cînd concentrația colorantului II este sub $10,65 \cdot 10^{-5}$M, acesta nu este suficient pentru decurgerea reacției cu rezultate maxime. Peste limita de $14,20 \cdot 10^{-5}$M, complexul de asociere devine stabil și în faza apoasă.

Influența extractantului. S-a studiat influența diferitelor amestecuri de solvenți asupra absorbanței compusului de asociere format.

În privința reacției dintre Au (III) și colorantul I, s-a ajuns la următoarele concluzii: amestecurile de benzen cu diferite cetone (acetonă, metiletilcetonă, izobutilmetilcetonă, ciclohexanonă), în raportul 1:1, determină o separare dificilă a fazelor (deoarece se știe că cetonele sînt parțial miscibile cu faza apoasă) și, în plus, se extrage colorant liber și în proba—martor. În cazul folosirii toluenului sau a unui amestec 1:1 de benzen și eter etilic, deși are loc o separare distinctă a fazelor, absorbanța obținută este mai mică. De aceea, se recomandă extragerea compusului colorat în benzen, cînd separarea fazelor se face rapid, este netă și în proba—martor nu se extrage practic colorant (tabelul 1).

Tabelul 1

INFLUENȚA SOLVENTULUI ASUPRA ABSORBANȚEI ÎN REACȚIA CU COLORANTUL I

Solvent	Absorbanța $1,05.10^{-4}$M Au	Observații
Benzen	0,725	—
Toluen	0,450	—
Nitrobenzen	—	decolorează vizibil reactivul
Benzen + eter etilic (1:1)	0,550	—
Benzen + acetonă (1:1)	0,680	separare dificilă a fazelor
Benzen + metiletilcetonă (1:1)	—	extracție mare de colorant liber
Benzen + izobutilmetilcetonă (1:1)	—	idem
Benzen + ciclohexanonă (1:1)	—	idem

Cu totul altfel se petrec lucrurile în cazul reacției aurului cu colorantul II. Astfel, benzenul singur nu are capacitatea de a extrage compusul format și este deci necesară folosirea lui în amestec cu unele cetone. Din studierea tabelului 2, care indică valorile absorbanței obținute cînd se utilizează diferite amestecuri (în diverse proporții) între benzen și cetonele uzuale,

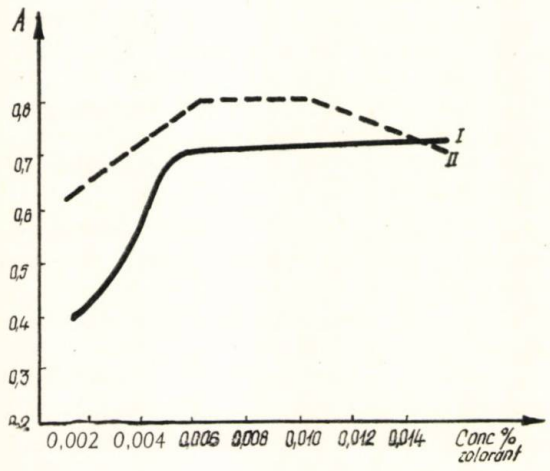


Fig. 3. Variația absorbanței cu concentrația colorantului.

Tabelul 2

INFLUENȚA SOLVENTULUI ASUPRA ABSORBANȚEI ÎN REACȚIA CU COLORANTUL II

Solvent	Absorbanța $1{,}05.10^{-4}$M Au
Benzen + acetonă (1:1)	0,860
Benzen + acetonă (2: 1)	0,720
Benzen + acetonă (4: 1)	0,545
Benzen + izobutilmetilcetonă (1: 1)	0,810
Benzen + izobutilmetilcetonă (4: 1)	0,415
Benzen + metiletilcetonă (1: 1)	0,700
Benzen + ciclohexanonă (1: 1)	0,755
Benzen + ciclohexanonă (2: 1)	0,810
Benzen + ciclohexanonă (3: 1)	0,680
Benzen + ciclohexanonă (4: 1)	0,660

se poate constata că absorbanța maximă se obține cînd se folosește un amestec 1:1 de benzen și acetonă. Totuși, deoarece cantitatea de cetonă este mare și poate deci dizolva o cantitate însemnată de colorant liber și produce o oarecare miscibilitate a fazelor, autorii recomandă utilizarea unui amestec 2:1 de benzen și ciclohexanonă, caz în care se evită aceasta și în plus se obține o absorbanță suficient de mare.

Interferențe. Deoarece, așa cum s-a arătat, reacțiile de culoare ale ionului Au (III) cu coloranții I și II au loc la acidități foarte mici, interferența unor metale cu proprietăți asemănătoare (Fe^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}, Pt^{4+}) se manifestă printr-o scădere a absorbanței datorată acidității pe care o au soluțiile acestor metale străine.

În reacția dintre Au (III) și colorantul I, Ag (I), care însoțește în mod obișnuit minereurile aurifere, nu interferă pînă la raportul Au/Ag = 4/1, adică cantitatea de argint trebuie să fie de patru ori mai mică decît cea de aur. În reacția cu colorantul II, Ag (I) nu produce nici o interferență.

Variația absorbanței cu concentrația aurului. Experimentînd în condițiile procedeului de lucru descris anterior, s-au obținut datele din tabelul 3 și pe baza lor s-au trasat graficele din figura 4. Din graficele respective, extrapolînd pentru absorbanța de 0,030, rezultă că legea de proporționalitate se verifică între limitele 0,09—3,00 μg Au/cm³ pentru colorantul I și 0,075—2,500 μg Au/cm³ pentru colorantul II.

Tabelul 3

VARIAȚIA ABSORBANȚEI CU CONCENTRAȚIA AURULUI

Cantitatea de aur, μg/cm³	Absorbanța	
	colorant I	colorant II
0,25	0,085	0,100
0,50	0,165	0,220
1,00	0,330	0,400
1,50	0,500	0,590
2,00	0,685	0,815
2,50	0,830	1,002
3,00	1,005	—

Coeficienții molari de extincție respectivi sînt $7{,}9 \cdot 10^4$ și $8{,}8 \cdot 10^4$.

Calculul statistic arată că metodele respective dau o eroare medie de ±2,3%.

Raportul de combinare. Cum ambii coloranți reacționează în același mod, am studiat raportul de combinare numai pentru reacția dintre Au (III) și colorantul I.

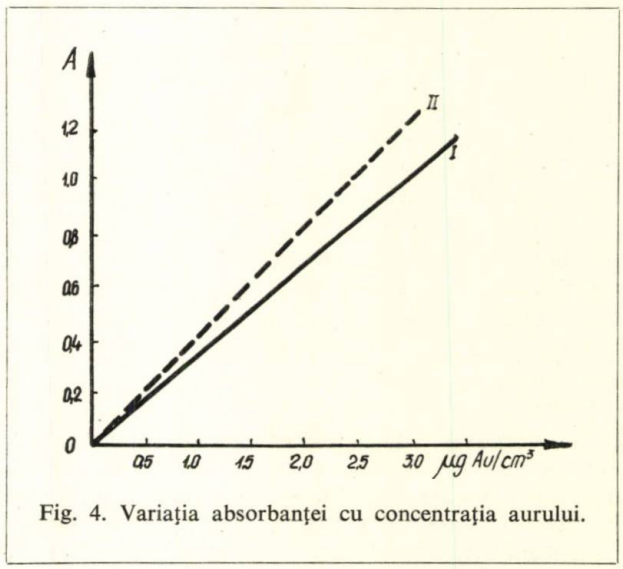


Fig. 4. Variația absorbanței cu concentrația aurului.

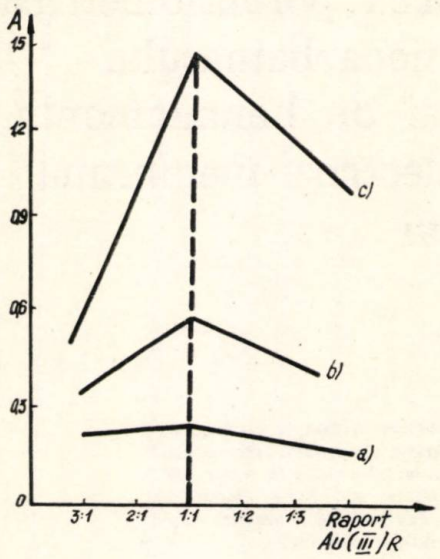


Fig. 5. Graficul pentru determinarea raportului de combinare.

Întrucît datele experimentale nu concordau cu concluziile din literatură privind mecanismul reacţiilor de acest gen, s-a verificat puritatea reactivului. În prealabil, prin metoda cu alcool absolut s-a constatat că reactivul nu a fost tipizat cu clorură de sodiu. Apoi, s-a utilizat metoda potenţiometrică de titrare cu azotat de argint a clorului conţinut în colorant. În acest scop, s-a folosit *p*H-metrul MV-84. Analiza a arătat că reactivul are o puritate de 64%.

Pentru determinarea raportului de combinare, s-au folosit perechi de soluţii izomolare: a) $2{,}6 \cdot 10^{-5}$M; b) $5{,}25 \cdot 10^{-5}$M şi c) $1{,}05 \cdot 10^{-4}$M. Rezultatele se prezintă în figura 5, de unde se constată că raportul de combinare dintre Au (III) şi Violetul de genţiană B este de 1:1. Adică, mecanismul de reacţie este următorul:

$$Au\,(III) + 4\,HCl = H[AuCl_4] + 3\,H^+$$

$$H[AuCl_4] + B^+_{org}\,Cl^- = B_{org}[AuCl_4] + HCl$$

Concluzii

Reacţiile dintre ionul Au (III) şi coloranţii amintiţi sînt rapide, sensibile, selective şi deci pot constitui noi metode de analiză extractiv—spectrofotometrică pentru determinarea aurului din diferite materiale.

Bibliografie

1. Ramanauskas, E. I., Zh. Anal. Khim. **24**, 2, 1969, p. 244.
2. Kothny, E. L., Analyst (London) **94**, nr. 1116, 1969, p. 198.
3. Tarayan, V. M., Zavod. Lab. 1968, **38**, nr. 11, p. 1281.
4. Podberezskaya, N. K., ibidem., **36**, nr. 10, 1970, p. 1197.
5. Petrea, D., Pătroescu, C. Rev. Chim. **24**, nr. 6, 1973, p. 468.
6. Armeanu, V., Anal. Chim. Acta **44**, nr. 1, 1969, p. 230

* * *

recenzie

Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Blei, Teil A 2c, Sedimentäre Abfolge. Metamorphe Abfolge. Hydrosphäre. Atmosphäre. Achte völlig neu bearbeitete Auflage.

Gmelin, Manual de chimie anorganică, Plumbul, Partea A 2c. **Ciclul sedimentar. Ciclul metamorfic. Hidrosfera. Atmosfera.** Ediţia a 8-a complet revizuită. Ed. Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1975.

Acest volum este o parte din secţiunea A2, care va trata cosmochimia şi geochimia plumbului. Volumul A 2c cuprinde două subcapitole, avînd ca subiect ciclurile sedimentar şi metamorfic, precum şi două capitole despre plumbul în hidrosferă şi în atmosferă. În subcapitolul „Ciclul sedimentar" se descriu amănunţit procesele de dezagregare sub acţiunea agenţilor naturali, care determină intrarea plumbului în circuit; se tratează stabilitatea şi solubilitatea minereurilor de plumb, comportarea plumbului în cursul dezagregării naturale a minereurilor şi a rocilor, migrarea şi precipitarea plumbului în zonele de oxidare şi de dezagregare, formarea mineralelor de plumb secundare în zonele de oxidare a zăcămintelor (sulfaţi, carbonaţi, arseniaţi şi fosfaţi, molibdaţi, wolframaţi, cromaţi, vanadaţi, oxizi, hidroxizi şi bindheimit, halogenuri şi fosgenit, silicaţi, galenă şi plumb nativ), formarea minereurilor de plumb sub acţiunea apei de mare, distribuţia plumbului în zonele de oxidare. În continuarea acestui subcapitol, se discută originea şi comportarea plumbului la sedimentare, starea plumbului în rocile de sedimentare, raportul dintre izotopii de Pb în sedimente şi importanţa acestui raport în problemele genetice, precum şi comportarea plumbului în diageneză.

Subcapitolul „Ciclul metamorfic" se ocupă de diversele feluri de metamorfoză (de contact şi termală, respectiv regională) descriindu-se pentru fiecare din acestea starea naturală a Pb, conţinutul de Pb, precum şi originea şi comportarea Pb; tot aici se tratează comportarea Pb în ultrametamorfoză şi mobilizarea Pb în diverse zăcăminte.

În capitolul Pb în hidrosferă se arată originea şi starea naturală a Pb în hidrosferă, relaţiile dintre conţinutul de Pb şi chimismul apelor, migraţia şi precipitarea plumbului. Capitolul se încheie cu date (prezentate descriptiv, sub formă de tabele şi de diagrame) asupra prezenţei plumbului în apa de mare, în apele freatice, de suprafaţă, potabile şi minerale.

Din datele prezentate în ultimul capitol (Pb în atmosferă) mai ales sub formă de tabele reies originea şi forma în care apare Pb în atmosferă şi diferenţele regionale dintre concentraţiile de plumb. Se insistă în mod deosebit asupra prezenţei izotopilor, precizîndu-se relaţia dintre conţinutul de ^{210}Pb şi altitudine, variaţia concentraţiei Pb şi a izotopilor săi radioactivi, rapoartele dintre ^{222}Rn şi produşii lui de dezintegrare radioactivă (^{210}Pb, ^{210}Bi şi ^{210}Po, care fiind spălaţi de ploi, nu sînt în atmosferă în echilibru cu ^{222}Rn), durata de şedere a ^{210}Pb în atmosferă, conţinutul de ^{210}Pb în troposferă, cît şi conţinutul de ^{214}Pb şi ^{212}Pb în aer. Capitolul se încheie cu calcule privind concentraţiile de Pb şi ^{210}Pb, de unde rezultă, îmbogăţirea atmosferei, a rîurilor şi a mărilor în Pb, datorită gazelor de eşapament ale maşinilor şi proceselor industriale.

Fiecare paragraf al cărţii este completat cu numeroase indicaţii bibliografice de specialitate.

În afară de chimişti (radiochimişti, geochimişti), cartea se adresează şi mineralogilor, geologilor şi ecologilor.

A. WOHL

VASILE V. COȘOFREȚ
MAGDA BLASNIC
THEA PANAITESCU

Determinarea potențiometrică a benzilditiocarbamatului de sodiu și de benzilamoniu utilizînd electrozi-membrană ion-selectivi

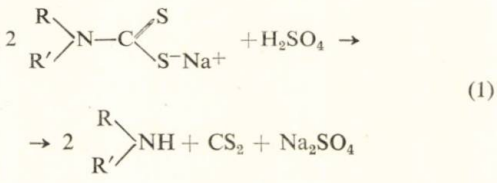
D.C. 543.257.1 :547.554

A method has been described for the potentiometric determination of dithiocarbamates using a Cu^{2+} — and/or Hg^{2+} — sensitive membrane electrodes. The method is based on the insolubility of copper and mercury dithiocarbamates in water. The method has been applied to the determination of sodium and benzylammonium benzyl dithiocarbamates in the range 10^{-1} — 10^{-4} M. The method is simple, rapid and reproductible and it can be extended to other dithiocarbamates.

Ditiocarbamații, derivați ai acidului ditiocarbamic, și-au găsit o largă aplicabilitate în agricultură, ca fungicide pentru protecția plantelor, în industria cauciucului, ca acceleratori, în flotația minereurilor, drept colectori, precum și în chimia analitică, ca reactivi pentru determinarea cationilor metalici. Acest fapt a făcut posibilă apariția mai multor metode și procedee de determinare a lor.

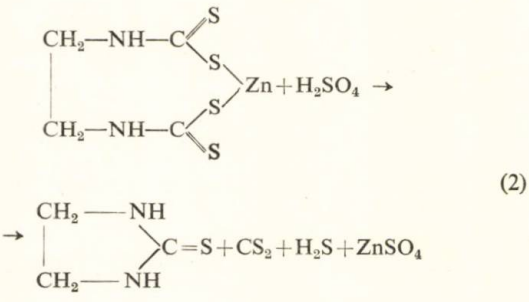
Metodele colorimetrice pentru determinarea ditiocarbamaților au fost introduse pentru prima dată de către C l a r k e și colab. [1] și L o w e n [2], care au avut ca bază lucrările lui V i l e s [3] și D i c k i n s o n [4] referitoare la determinarea CS_2 ca dietilditiocarbamat cupric.

Monoditiocarbamații de alchil reacționează cu acizii minerali la încălzire conducînd la sulfură de carbon și amina corespunzătoare:



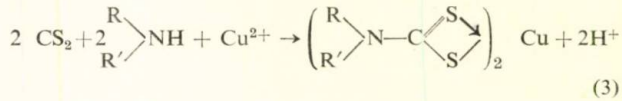
(1)

Bis(ditiocarbamații) reacționează cu acizii minerali conform ecuației (1) sau la o temperatură mai scăzută se descompun eliberînd și hidrogen sulfurat:



(2)

Sulfura de carbon eliberată din reacțiile de descompunere este absorbită într-o soluție etanolică ce conține acetat de cupru și o alchilamină, pentru a forma chelații de cupru respectivi:



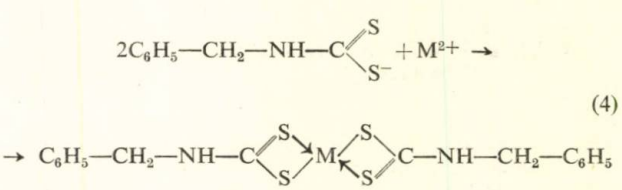
(3)

care reprezintă baza metodelor colorimetrice și spectrofotometrice de analiză a ditiocarbamaților. Numeroși autori au folosit în studiile lor pentru determinarea ditiocarbamaților metodele colorimetrice și spectrofotometrice care și astăzi rămîn cel mai frecvent utilizate.

Metodele cromatografice [5—7] și polarografice [8—11] sînt tehnici noi, selective și sensibile care și-au găsit largi utilizări în analiza pesticidelor pe bază de ditiocarbamați.

În această lucrare se propune o metodă de dozare potențiometrică a benzilditiocarbamatului de sodiu și respectiv de benzilamoniu care utilizează electrozi-membrană Cu^{2+} și respectiv Hg^{2+} selectivi.

Metoda, care este adecvată și pentru alți ditiocarbamați, are la bază proprietatea ditiocarbamaților de a forma chelați insolubili în apă, în reacția cu săruri de cupru și respectiv de mercur:



(4)

unde $M^{2+} = Cu^{2+}$ sau Hg^{2+}.

Partea experimentală

Aparatură și reactivi

Electrozii-membrană Cu^{2+} și Hg^{2+} selectivi sînt de construcție proprie, fiind descriși și caracterizați anterior [12—16].

Electrozii s-au folosit împreună cu un electrod de calomel saturat, ESC, (tip K401, Radiometer). În cazul

utilizării electrodului-membrană Hg^{2+} selectiv, ESC s-a conectat la soluția de analizat printr-o punte de KNO_3 saturat. Măsurătorile de *p*H s-au realizat cu un electrod de sticlă tip G202C (Radiometer), utilizînd același electrod de referință. Titrările potențiometrice s-au condus cu un titrator TTT2, prevăzut cu autobiureta ABU12 și înregistratorul Titrigraph SBR2c (Radiometer).

Toate titrările potențiometrice au fost efectuate la temperatura camerei, iar soluțiile de analizat au fost agitate mecanic.

Reactivii utilizați au fost de puritate analitică, iar benzilditiocarbamații de sodiu și de benzilamoniu au fost sintetizați așa cum s-a descris anterior [17, 18].

Rezultate și discuții

Benzilditiocarbamatul de sodiu este intermediarul principal în sinteza fungicidului 3-benzil-5-carboximetiltetrahidro-1,3,5-tiadizin-2-tion (sare de sodiu).

Metoda propusă de autori în această lucrare face posibilă determinarea benzilditiocarbamatului de sodiu în însăși masa de reacție de la obținerea acestuia.

Pentru determinarea benzilditiocarbamatului de sodiu s-a procedat astfel: proba de analizat s-a dizolvat în circa 20—25 cm^3 apă distilată și apoi s-a titrat potențiometric cu soluție apoasă de $CuSO_4$ $10^{-2}M$ sau $Hg(NO_3)_2$ $10^{-2}M$, în prezența electrodului-membrană Cu^{2+}-selectiv și, respectiv, a electrodului-membrană Hg^{2+}-selectiv.

1 ml soluție $CuSO_4$ $10^{-2}M$ sau $Hg(NO_3)_2$ $10^{-2}M$ corespunde la 0,0041055 g de benzilditiocarbamat de sodiu.

Pentru determinarea benzilditiocarbamatului de benzilamoniu s-a procedat în același mod, cu deosebirea că proba s-a dizolvat mai întîi în 2—3 cm^3 MeOH, completîndu-se pînă la 20—25 cm^3 cu apă distilată.

1 ml soluție $CuSO_4$ $10^{-2}M$ sau $Hg(NO_3)_2$ $10^{-2}M$ corespunde la 0,0058086 g de benzilditiocarbamat de benzilamoniu.

În figura 1 sînt prezentate curbele de titrare potențiometrică a benzilditiocarbamatului de sodiu (soluție apoasă în concentrație de aproximativ $10^{-3}M$) utilizînd ca titrant soluție de $CuSO_4$ $10^{-2}M$ (curba *a*) și respectiv $Hg(NO_3)_2$ $10^{-2}M$ (curba *b*).

La determinarea potențiometrică a benzilditiocarbamatului de benzilamoniu s-au obținut curbe asemănătoare celor din figura 1.

Salturile de potențial în jurul punctului de echivalență sînt mari în ambele cazuri. Localizarea volumului de titrant se face cu mai multă exactitate în cazul utilizării electrodului-membrană Cu^{2+}-selectiv drept electrod indicator în titrarea potențiometrică. Acest fapt se datorește performanțelor mai bune (domeniu liniar de răspuns, timp de răspuns, reproductibilitate) ale electrodului-membrană Cu^{2+}-selectiv față de a electrodului-membrană Hg^{2+}-selectiv.

Ditiocarbamații respectivi s-au putut doza în domeniul de concentrație 10^{-1}—$10^{-4}M$, cu ambii electrozi-membrană.

Rezultatele determinărilor sînt trecute în tabelele 1 și 2.

Din datele din tabele se observă că erorile medii la determinarea ditiocarbamaților respectivi sînt mai mici cînd se utilizează drept electrod indicator în titrarea potențiometrică de precipitare electrod-membrană Cu^{2+}-selectiv. Faptul este evident legat de localizarea volumului de titrant corespunzător punctului de echivalență. Oricum, datele din tabelele 1 și 2 confirmă faptul că erorile la determinarea ditiocarbamaților prin metoda propusă se încadrează în limitele erorilor metodelor potențiometrice cu electrozi-membrană ion-selectivi.

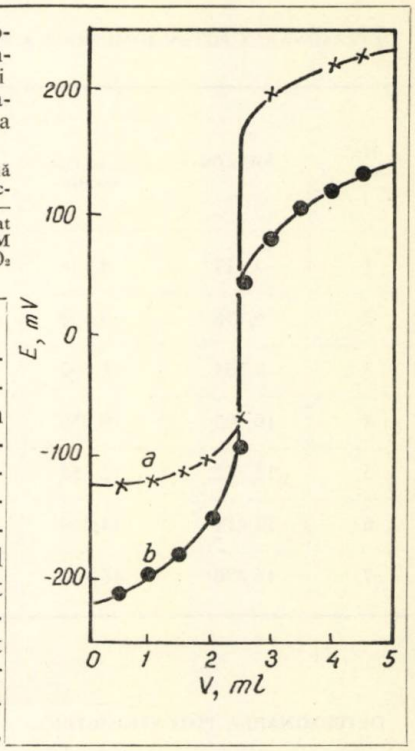


Fig. 1. Titrarea potențiometrică a benzilditiocarbamatului de sodiu (concentrația soluțiilor circa $10^{-3}M$) utilizînd: *a* — electrodul-membrană Cu^{2+}—selectiv; *b* — electrodul-membrană Hg^{2+}—selectiv. Soluțiile de titrat au fost $CuSO_4$ $10^{-2}M$ (curba *a*) și $Hg(NO_3)_2$ $10^{-2}M$ (curba *b*).

Ținînd cont de faptul că benzilditiocarbamatul de sodiu se obține din benzilamină, CS_2 și NaOH, la dozarea acestuia în masa de reacție s-au avut în vedere interferențele inerente (benzilamină și NaOH nereacționate) și eventualele interferențe datorate unor reacții secundare (de exemplu dibenziltiouree).

Benzilamina nereacționată sau formată în eventualitatea descompunerii unei mici cantități de ditiocarbamat, prezentă în proba de analizat, deranjează datorită consumului de titrant [$CuSO_4$ sau $Hg(NO_3)_2$]. Pentru a elimina interferența datorată benzilaminei, proba de analizat se aduce la *p*H = 5,5—6,0 cu HNO_3, cînd benzilamina este neutralizată. La această valoare a *p*H-ului întreaga cantitate de NaOH, eventual prezentă în proba de analizat, este, de asemenea, neutralizată. Autorii recomandă ca proba de analizat să nu aibă o valoare a *p*H-ului mai mică decît 5,0 și nici să fie analizată după mai mult de 3—4 ore de cînd a fost adusă în soluție, deoarece în aceste condiții este favorizată descompunerea ditiocarbamatului.

Dibenziltioureea nu interferă în determinarea ditiocarbamaților, fapt confirmat de datele din tabelul 3.

Concluzii

Se propune o metodă potențiometrică simplă și rapidă pentru determinarea benzilditiocarbamatului de sodiu sau de benzilamoniu, ce utilizează electrozi-membrană ion-selectivi.

Metoda propusă în lucrare poate fi extinsă și pentru dozarea altor ditiocarbamați mono- sau disubstituiți.

Metoda poate fi aplicată la dozarea ditiocarbamaților în masa de reacție de la obținerea lor. Interferența datorată aminei respective este eliminată prin neutralizarea acesteia cu HNO_3.

Tabelul 1

DETERMINAREA POTENȚIOMETRICĂ A BENZILDITIOCARBAMATULUI DE SODIU CU ELECTROZI-MEMBRANĂ Cu^{2+} ȘI, RESPECTIV Hg^{2+} SELECTIVI

Nr. crt.	Luat, mg	Găsit, mg		Eroare			
				mg		%	
		electrod Cu^{2+} selectiv	electrod Hg^{2+} selectiv	electrod Cu^{2+} selectiv	electrod Hg^{2+} selectiv	electrod Cu^{2+} selectiv	electrod Hg^{2+} selectiv
1	4,117	4,126	4,137	0,009	0,020	0,22	0,48
2	6,176	6,158	6,148	0,018	0,028	0,29	0,45
3	8,235	8,252	8,256	0,017	0,021	0,20	0,26
4	10,705	10,756	10,769	0,051	0,064	0,47	0,59
5	12,352	12,357	12,451	0,005	0,099	0,04	0,80
6	14,411	14,369	14,307	0,042	0,104	0,29	0,72
7	16,470	16,442	16,357	0,028	0,113	0,17	0,68

$e_m = 0{,}24\%$ $e_m = 0{,}57\%$

Tabelul 2

DETERMINAREA POTENȚIOMETRICĂ A BENZILDITIOCARBAMATULUI DE BENZILAMONIU CU ELECTROZI-MEMBRANĂ Cu^{2+} ȘI RESPECTIV, Hg^{2+} SELECTIVI

Nr. crt.	Luat, mg	Găsit, mg.		Eroare			
				mg		%	
		electrod Cu^{2+} selectiv	electrod Hg^{2+} selectiv	electrod Cu^{2+} selectiv	electrod Hg^{2+} selectiv	electrod Cu^{2+} selectiv	electrod Hg^{2+} selectiv
1	6,116	6,099	6,137	0,017	0,021	0,27	0,34
2	9,174	9,148	9,236	0,026	0,062	0,28	0,67
3	12,232	12,256	12,148	0,024	0,084	0,19	0,68
4	15,901	15,973	15,779	0,072	0,122	0,45	0,76
5	18,348	18,413	18,411	0,065	0,063	0,35	0,34
6	22,017	22,014	21,917	0,003	0,100	0,01	0,45
7	24,464	24,367	24,610	0,097	0,146	0,39	0,59

$e_m = 0{,}28\%$ $e_m = 0{,}54\%$

Tabelul 3

DETERMINAREA POTENȚIOMETRICĂ A BENZILDITIOCARBAMATULUI DE SODIU CU ELECTRODUL-MEMBRANĂ Cu^{2+} SELECTIV ÎN PREZENȚA DIBENZILTIOUREEI

Nr. crt.	Amestec, mg		Ditiocarbamat găsit, mg	Eroare	
	ditiocarbamat	dibenziltiouree		mg	%
1	6,176	7,235	6,155	0,021	0,34
2	6,176	14,506	6,194	0,018	0,29
3	10,705	7,235	10,735	0,030	0,28
4	14,411	21,759	14,420	0,009	0,06
5	14,411	21,759	14,373	0,038	0,26

Bibliografie

1. Clarke, D. G., Baum, H., Stanley, E. L. și Hester, W. F., Anal. Chem., **23**, 1951, p. 1842.
2. Lowen, W. K., Anal. Chem., **23**, 1951, p. 1846.
3. Viles, F. J., J. Ind. Hyg. Toxicol., **22**, 1940, p. 188.
4. Dickinson, D., Analyst, **71**, 1946, p. 327.
5. Mc Leod, H., și Mc Cully, J. Ass. Offic. Anal. Chem., **52**, 1969, p. 1226.
6. Onuska, F. I., și Boos, W. R. J. Chromatogr., **99**, 1974, p. 291.
7. Onuska F. I. și Boos, W. R. Anal,. Chem. **45**, 1973, p. 967.
8. Halles, D. J., Townshend, A. și Zuman, P., Anal. Chim. Acta, **40**, 1968, p. 459.
9. Brand, M. J. D. și Fleet, B., Analyst, **93**, 1968, p. 498.
10. Supin, G. S., Dymshakova G. M., și Trunov, P. P., Khim. Sel. Khoz., **9**, 1971, p. 429.
11. Budnikov, G. K., Toropova, V. F. Ulakhovich, N. A., și Viter, I. P., Zh. Anal. Chim., **29**, 1974, p. 1204.
12. Coșofreț, V. V., Rev. Chim., **25**, nr. 10, 1974, p. 836.
13. Baiulescu, G. E., Coșofreț, V. V. și Cristescu, C., Rev. Chim., **26**, nr. 5., 1975, p. 429.
14. Baiulescu, G. E. și Coșofreț, V. V., Rev. Chim. 26, nr. 12, 1975, p. 1051.
15. Coșofreț, V. V., Rev. Chim. 27, nr. 3 1976, p. 240.
16. Coșofreț, V. V., Teză de doctorat Inst. politehnic – București, 1975.
17. Rieche, A. Hilgetag, G. Msttin, A. Nejedly O. și Schelegel, J. Arch. Pharm., **293**, 1960, p. 957.
18. Würbach, O. și Köckmg, H. P., Pharmazie, **28**, 1973, p. 254.

▲ ▲ ▲

DAN MUNTEANU
SONIA TURCU
MARIA MARINESCU

Metodă termogravimetrică pentru determinarea compoziției copolimerilor grefați ai polietilenei cu acetat de vinil

D.C. 543. 226:678.742.2.13

A thermogravimetric method, based on thermal stability differences between acetoxy groups and hydrocarbon chains, was elaborated. The method is able to determine with high accuracy, the vinyl acetate content (irrespective of the bonding manner in the macromolecule: homopolymerized, copolymerized, grafted) from the ethylene-vinyl acetate random copolymers, polyethylene-vinyl acetate graft copolymers, graft systems and polyethylene-polyvinylacetate blends. For vinyl acetate content calculation are used the weight losses values of the analysed samples. These values are determined in conditions which ensure a total scission of the acetoxy groups, from the dynamic thermograms (N_2,4°C/min. by 350°C) or from the isothermal thermograms (N_2, 300°C after 1 hour).

Prin grefarea acetatului de vinil (AV) pe polietilenă de înaltă presiune (PE) — conform unui procedeu original care constă în injecția monomerului, ce conține dizolvat un inițiator peroxidic, în topitura de polimer din interiorul cilindrului unui extruder — se obțin sisteme grefate în care o parte din AV se află legat sub forma catenelor laterale grefate pe catena PE, restul fiind sub forma catenelor homopolimere de poliacetat de vinil (PAV) [1]. Unele din proprietățile și domeniile de utilizare ale produselor reacției de grefare a AV pe PE sînt similare cu cele ale copolimerilor liniari ai etilenei cu acetatul de vinil (EVA).

Pentru caracterizarea sistemelor grefate sintetizate, este necesară în primul rînd determinarea compoziției acestora, adică a conținutului în AV grefat și în AV homopolimerizat, acesta fiind principalul scop al lucrării. Utilizată frecvent pentru studiul homopolimerilor și al copolimerilor statistici, analiza termogravimetrică (ATG) a fost rareori întrebuințată pentru caracterizarea copolimerilor grefați ai poliolefinelor [2].

Principiul metodei

În general, stabilitatea termică a unui copolimer este intermediară stabilităților termice ale homopolimerilor corespunzători și se modifică într-un mod regulat, în funcție de compoziția copolimerului. Dacă termostabilitatea homopolimerilor corespunzători este foarte diferită, pe copolimerul respectiv pot fi efectuate analize cantitative. Tehnica de lucru se bazează pe diferența de termostabilitate a diferitelor segmente din catena copolimerului, la o anumită temperatură [3].

Partea experimentală

Pentru stabilirea posibilităților de utilizare a ATG ca metodă analitică de determinare a conținutului în AV (% AV), au fost testate următoarele serii de probe:

1. Homopolimerii: PE de înaltă presiune tip 17M08 (produsă la Combinatul petrochimic — Pitești) utilizată ca suport pentru grefarea AV și PAV (BDH Chemicals — Anglia).

2. Copolimeri liniari EVA: s-a utilizat o serie de tipuri comerciale (Evaflex) ale firmei Mitsui Polychemical (Japonia), produse prin procedeul de copolimerizare radicalică la înaltă presiune a etilenei cu AV, avînd 14—40 % AV copolimerizat.

3. Compounduri PE—PAV: prin compoundarea în proporții variabile a celor doi homopolimeri (malaxor Banbury, 130°C, 20 min) s-a obținut o serie avînd 2—25 % AV homopolimerizat (PAV).

4. Sisteme grefate: produsele reacției de grefare a AV pe PE, caracterizate în conținutul în AV total polimerizat (grefat + homopolimerizat). Au fost selectate probe avînd 4,3—31,8 % AV polimerizat.

5. Copolimeri grefați: au fost obținuți din sistemele grefate sintetizate, prin îndepărtarea PAV homopolimer. În acest scop s-a utilizat o metodă de precipitare selectivă, bazată pe diferența de solubilitate dintre copolimerul grefat și PAV. Sistemul grefat se dizolvă în toluen la 80°C, soluția obținută se răcește la 50°C și se adaugă acetonă (2:1 față de toluen). PAV rămîne dizolvat în soluție, iar copolimerul grefat precipită, fiind separat ulterior prin filtrare, spălare pe filtru cu acetonă și uscare în vid la 50°C pînă la greutate constantă. În acest mod, din seria de sisteme grefate, s-a obținut o serie de copolimeri grefați avînd 2,3—17,6 % AV grefat.

Pentru toate probele din seriile de copolimeri EVA, compounduri PE — PAV, sisteme grefate și copolimeri grefați, % AV s-au determinat printr-o metodă chimică bazată pe saponificarea grupelor acetoxi [4].

ATG a acestor probe s-a efectuat în mediu inert (curent N_2, 8 l/h) utilizînd o termobalanță Mettler 810 prevăzută cu un termocuplu Pt — PtRh (10 %). Pentru a se asigura o precizie cît mai mare, s-a luat în lucru cantitatea maxim posibilă de probă, circa 100 mg. Pentru toate probele analizate s-au deter-

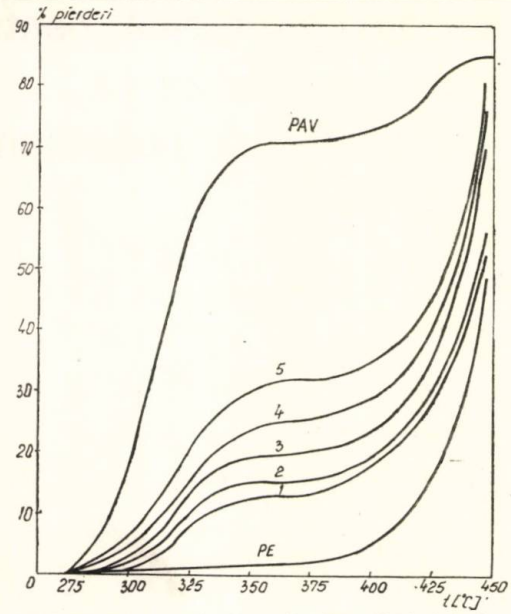


Fig. 1. Termogramele dinamice (N_2, 4°C/min) ale copolimerilor EVA.

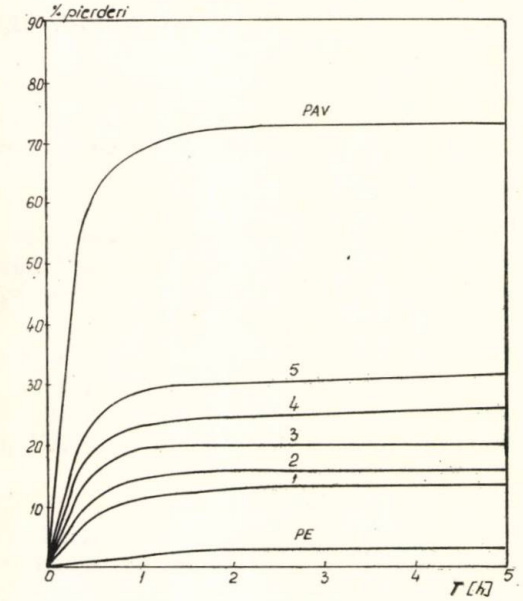


Fig. 2. Termogramele izoterme (N_2, 300°C) ale copolimerilor EVA:
1 — 14%; *2* — 19%; *3* — 25%; *4* — 32%; *5* — 40% AV.

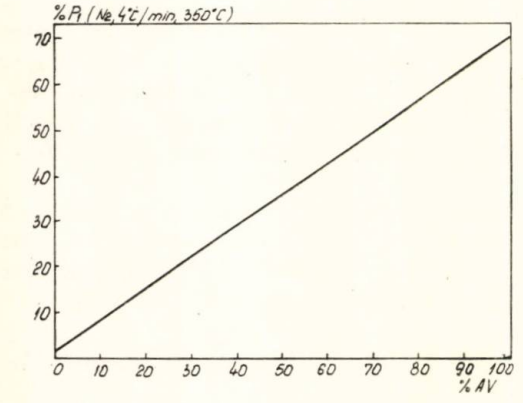


Fig. 3. Variația pierderilor în greutate ale probelor analizate din termograma dinamică (N_2, 4°C/min) la 350°C.

minat, în aceleași condiții, atît termogramele dinamice, cît și cele izoterme.

Termogramele dinamice au fost obținute urmărind variația pierderilor în greutate în funcție de temperatură (pînă la 450°C). Descompunerea termică a probelor s-a efectuat la o viteză constantă de încălzire, alegîndu-se o valoare mică a acesteia (4°C/min.) pentru a se putea urmări cît mai exact procesul de descompunere.

Termogramele izoterme au fost obținute urmărind variația pierderilor în greutate la temperatură constantă (300°C) în funcție de timp (pînă la 5 ore). Pentru atingerea cît mai rapidă a temperaturii constante, încălzirea probei s-a efectuat cu o viteză mare (15°C/min).

Rezultate și discuții

Studiul termostabilității copolimerilor EVA, a compoundurilor PE—PAV, a copolimerilor grefați și a sistemelor grefate a demonstrat că, indiferent de modul în care AV se află legat în macromoleculă (homopolimerizat, copolimerizat sau grefat), în intervalul 275—350°C pierderile în greutate sînt produse de scindarea grupelor acetoxi și eliminarea acidului acetic format în urma acestei descompuneri, viteza maximă de descompunere situîndu-se la circa 300°C [5].

Pentru exemplificare, în figura 1 se prezintă termogramele dinamice, iar în figura 2 termogramele izoterme ale hopolimerilor PE, PAV și ale unei serii de copolimeri EVA. S-au ales pentru exemplificare acești copolimeri, deoarece ei fac parte din seria cu cea mai mare variație a % AV (pînă la 40 %). Termogramele compoundurilor PE—PAV, ale copolimerilor grefați și ale sistemelor grefate au o alură similară.

Din termogramele dinamice se constată că la 350°C curbele prezintă un punct de inflexiune urmat de un palier, ceea ce demonstrează că la această temperatură scindarea grupelor acetoxi este practic totală. Aceeași concluzie se desprinde și din examinarea termogramelor izoterme, unde după o oră de descompunere la 300°C se produce practic întreaga pierdere în greutate a probelor analizate.

Atît din termogramele dinamice, cît și din cele izoterme se observă că pierderile în greutate cresc cu creșterea % AV. De aceea în figura 3 s-a reprezentat variația pierderilor în greutate ale probelor analizate, obținute din termogramele dinamice (la 350°C), iar în figura 4 s-a reprezentat variația pierderilor în greutate, obținute din termogramele izoterme (la o oră), în funcție de % AV. Pentru ambele variante pierderile în greutate variază direct proporțional cu % AV. Această dependență este valabilă pentru toate probele analizate, pe întregul domeniu de % AV (0—100%), indiferent de modul în care acesta se află legat în macromoleculă.

Rezultatele obținute permit elaborarea unei metode de calcul al % AV, pe baza pierderilor în greutate determinate prin ATG. Metoda utilizează diferențele mari ce există între termostabilitatea grupelor acetoxi și cea a catenei hidrocarbonate, alegîndu-se o temperatură la care grupele acetoxi se descompun cu viteză mare, în timp ce catenele hidrocarbonate se descompun cu viteză constantă și practic neglijabilă.

După cum s-a arătat, acest deziderat este realizat în intervalul 275—350°C, în care grupele acetoxi

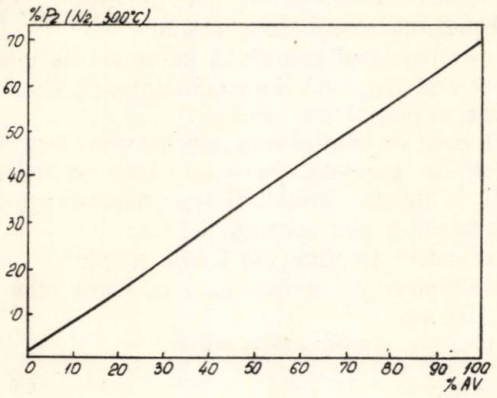


Fig. 4. Variația pierderilor în greutate ale probelor analizate din termograma izotermă (N_2, 300°C) după 1 oră.

se scindează formînd acidul acetic. Presupunînd că acest proces este cantitativ, se poate considera următoarea ecuație stoichiometrică pe baza căreia, din pierderea în greutate a probei supuse descompunerii termice în anumite condiții, să se calculeze % AV:

$$-CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\overset{|}{CH}}- \longrightarrow -CH=CH- + CH_3COOH$$

$M = 86{,}1 \qquad M = 60{,}1$

$$\%\,AV_{ATG} = \%\,P\,\frac{86{,}1}{60{,}1} = \%\,P \cdot 1{,}433$$

$$\%\,P = \%\,P_1 - 1{,}1\% \qquad \%\,P = \%\,P_2 - 1{,}8\%$$

unde:

$\%\,AV_{ATG}$ este conținutul în AV al probei, determinat prin ATG;
$\%\,P$ — pierderea în greutate luată în calcul;
$\%\,P_1$ — pierderea în greutate determinată prin termograma dinamică (N_2, 4°C/min) pentru temperatura de 350°C;
$\%\,P_2$ — pierderea în greutate determinată din termograma izotermă (N_2, 300°C) după o oră.

Pentru a putea aplica formula anterioară de calcul al % AV este necesară stabilirea condițiilor de descompunere termică care să asigure scindarea totală a grupelor acetoxi și degajarea rapidă și cantitativă a acidului acetic format. Din alura termogramelor se observă că la descompunerea dinamică acest lucru este realizat la temperatura de 350°C, iar la descompunerea izotermă după 1 oră la 300°C. Prin urmare, valoarea pierderii în greutate (% P), pe baza căreia se calculează % AV, se obține fie din termograma dinamică (% P_1), fie din termograma izotermă (% P_2). Deoarece în ambele cazuri intervine și o ușoară descompunere a catenei hidrocarbonate, din valorile respective se scade pierderea în greutate determinată

Tabelul 1

DETERMINAREA % AV PRIN METODA ATG

	%AV Sapon.	%AV din TG dinamice				% AV din TG izoterme			
		% P_1	% P	% AV	abatere	% P_2	% P	% AV	abatere
1. Homopolimeri									
— PE	0	1,1	—	—	—	1,8	—	—	—
— PAV	99,9	70,1	69,0	99,0	0,9	69,3	67,5	99,5	0,4
2. Compounduri PE—PAV									
— proba C_1	5,0	9,3	8,2	11,8	6,8	7,7	5,9	8,4	3,4
— proba C_2	10,0	10,8	9,7	13,9	3,9	10,6	8,8	12,6	2,6
— proba C_3	15,0	14,4	13,3	19,1	4,1	13,9	12,1	17,3	2,3
— proba C_4	20,0	17,9	16,8	24,1	4,1	16,0	14,2	20,3	0,3
— proba C_5	25,0	18,8	17,7	25,4	0,4	20,2	18,4	26,3	1,3
3. Copolimeri liniari EVA									
— Evaflex 550	14,0	12,3	11,2	16,0	2,0	10,7	8,9	12,8	1,2
— Evaflex 420	19,0	15,4	14,3	20,5	1,5	14,1	12,3	17,4	1,4
— Evaflex 310	25,0	18,9	17,8	25,5	0,5	18,6	16,8	24,1	0,9
— Evaflex 150	32,0	23,4	22,3	32,0	0,0	23,3	21,5	30,8	1,2
— Evaflex 40	40,0	30,4	29,3	42,0	2,0	29,0	27,2	39,0	1,0
4. Copolimeri grefați									
— proba E 86	2,1	3,0	1,9	2,7	0,6	3,1	1,3	1,9	0,2
— proba E 88	5,0	5,5	4,4	6,3	1,3	6,1	4,3	6,1	1,1
— proba E 91	10,2	9,6	8,5	12,2	2,0	10,7	8,9	12,7	2,5
— proba E 93	13,0	10,8	9,7	13,9	0,9	11,4	9,6	13,7	0,7
— proba E 95	17,6	12,9	11,8	16,9	0,7	11,4	12,6	18,0	0,4
5. Sisteme grefate									
— proba 86	4,3	3,9	2,8	4,0	0,3	5,8	4,0	5,7	1,4
— proba 88	9,8	7,5	6,4	9,2	0,6	8,8	7,0	10,0	0,2
— proba 90	17,8	13,7	12,6	18,0	0,2	15,1	13,3	19,0	1,2
— proba 91	19,0	13,6	12,5	17,9	1,1	14,5	12,7	18,2	0,8
— proba 93	23,8	17,8	16,7	24,0	0,2	16,9	15,1	21,6	2,2

la PE în aceleași condiții (1,1%, respectiv 1,8%), diferența obținută ($\%P$) reprezentînd doar pierderea în greutate datorită scindării grupelor acetoxi, această valoare fiind introdusă în formula de calcul al % AV.

Examinînd în tabelul 1 valorile % AV calculate în acest mod, se constată o corespondență satisfăcătoare cu valorile determinate prin metoda saponificării. Diferențe mai mari apar doar în cazul compounduri-lor, datorită incompatibilității celor doi homopolimeri, fenomen ce nu permite obținerea unor probe omogene. Diferențele sînt mici pentru copolimerii liniari și copolimerii grefați, unde grupele acetoxi au asigurată o distribuție regulată (în catena liniară a copolimerilor EVA sau catene laterale grefate pe catena PE).

În literatură se arată că, pentru copolimerii liniari EVA, o aproximare a % AV ar putea fi făcută din termograma dinamică pe baza pierderii în greutate corespunzătoare temperaturii de 390°C la care se află punctul de inflexiune, precizîndu-se că rezultate mult mai exacte pot fi obținute din termograma izotermă efectuată la această temperatură [3].

Spre deosebire de aceste date, la metoda elaborată nu se constată nici o deosebire între precizia rezultatelor obținute din termograma dinamică sau din cea izotermă. Pentru copolimerii acetatului de vinil cu etilena se indică efectuarea termogramei izoterme la 270°C timp de 20 ore [6].

Pe baza rezultatelor din tabelul 1 s-a determinat precizia metodei elaborate. Utilizînd testul F (Fisher) [7] s-a stabilit că dispersiile erorilor în ambele serii de măsurători experimentale (determinarea % AV prin ATG și prin metoda de referință — saponificarea) nu diferă semnificativ la o probabilitate de 99%. De aceea a fost posibilă aplicarea testului t (Student) [7] care a stabilit că între mediile valorilor % AV obținute prin ATG și prin saponificare nu există diferențe semnificative. Un calcul al abaterii probabile a seriei de determinări, efectuat pe domeniul 0—50 % AV, furnizează valoarea de $\pm 0{,}6$ % AV, demonstrînd buna precizie a metodei.

Metoda elaborată pentru determinarea % AV prin ATG prezintă o serie de avantaje:

— este universal aplicabilă, indiferent de modul în care se află legat AV în macromoleculă (homopolimerizat, copolimerizat, grefat);

— timpul de analiză este mic: pentru determinarea pierderii în greutate, pe baza căreia se calculează % AV, în ambele variante (termograma dinamică sau cea izotermă), sînt necesare 1,5 ore;

— calculele necesare sînt foarte simple;

— cantitatea de probă luată în lucru este mică, circa 100 mg;

— precizia metodei este bună.

Concluzii

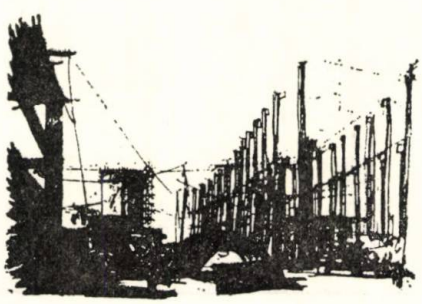
S-a elaborat o metodă termogravimetrică pentru determinarea % AV, bazată pe diferența de termostabilitate dintre grupele acetoxi și catenele hidrocarbonate. S-au stabilit condițiile ce asigură scindarea totală a grupelor acetoxi, pentru determinarea pierderilor în greutate, pe baza cărora se calculează % AV, din termogramele dinamice (N_2, 4°C/min, la 350°C) sau din termogramele izoterme (N_2, 300°C după 1 oră).

Metoda este universal aplicabilă, indiferent de modul în care AV este legat în macromoleculă, permițînd determinarea cu o bună precizie, în intervalul 0—40 % AV, a: % AV copolimerizat din copolimerii liniari EVA; %AV homopolimerizat din compounduri-le PE—PAV; % AV grefat din copolimerii grefați; % AV total polimerizat din sistemele grefate.

Metoda elaborată este simplă, timpul de analiză este mic și utilizează cantități mici de probă, furnizînd rezultate precise.

Bibliografie

1. Aslan, V., Munteanu, D. și Tincu, I., Brevet R.S.R. 60.243, 1976.
2. Munteanu, D., St. cerc. chim., **21**, 1973, p. 911.
3. Jen Chiu, Appl. Polymer Sympozia, **2**, 1966, p. 25.
4. Munteanu, D. și Savu, N., Rev. Chim. **27**, nr. 10, 1976, p. 902.
5. Munteanu, D., Turcu, S. și Marinescu, M., Lucrare comunicată la I-ul Microsimpozion de chimie macromoleculară, Iași, 14—15 noiemb. 1975.
6. Kaczaj, J. și Trickey R., Anal. Chem., **41**, 1969, p. 1511.
7. Rumșiski, L. Z., „Prelucrarea matematică a datelor experimentale", Ed. tehnică, București, 1974, p. 41.



scurte comunicări

RADULY B. LAJOS

O formulă simplă pentru calcularea căldurii latente de evaporare

Dintre numeroasele formule propuse pentru calcularea căldurii latente de evaporare, cele mai simple sînt acelea care dau căldura de evaporare la temperatura normală de fierbere, în funcţie numai de această temperatură.
Principalele formule propuse în acest scop sînt:
— după Trouton [1]:

$$L_{vf} = 21 \cdot T \qquad (1)$$

— după Kistiakowsky [2]:

$$L_{vf} = (8{,}75 + 4{,}574 \cdot \lg T_f)\, T_f \qquad (2)$$

— după Everett [3]:

$$L_{vf} = (8{,}856 + 4{,}574 \lg T_f)\, T_f \qquad (3)$$

— după Kollár şi Proszt [4]:

$$L_{vf} = 5{,}605\, T_f^{1{,}2246}. \qquad (4)$$

Tabelul 1

COMPARAREA ERORILOR OBŢINUTE LA DIFERITE CLASE DE SUBSTANŢE

Nr. clasei	Clasa de substanţe	Nr. de substanţe	Eroarea medie, %		
			Kistia–kowsky	Kollár şi Proszt	Formula (6)
1	*n*-Alcani	20	2,2	5,0	1,1
2	Alcani cu 1 C terţiar	18	1,3	4,2	1,8
3	Alcani cu mai mulţi C terţiari	18	1,9	5,3	2,5
4	Alcani cu 1 sau mai mulţi C cuaternari	11	3,4	6,3	4,0
5	Olefine	25	1,3	2,3	1,1
6	Hidrocarburi aromatice	18	1,6	3,7	0,7
7	Compuşi cu O şi N (1)*	16	3,1	3,7	2,5
8	Compuşi cu S (2)*	14	1,7	2,0	1,1
9	Compuşi cu Cl (3)*	12	2,7	1,9	2,0
10	Compuşi cu Br (3)*	6	1,4	2,9	1,2
	Total	158	2,1	4,0	1,9

(1)* Cetone şi esteri superiori, amine aromatice
(2)* Mercaptani şi disulfuri (C_3 şi peste), derivaţi tiofenici.
(3)* Halogenoderivaţi superiori sau total halogenaţi.

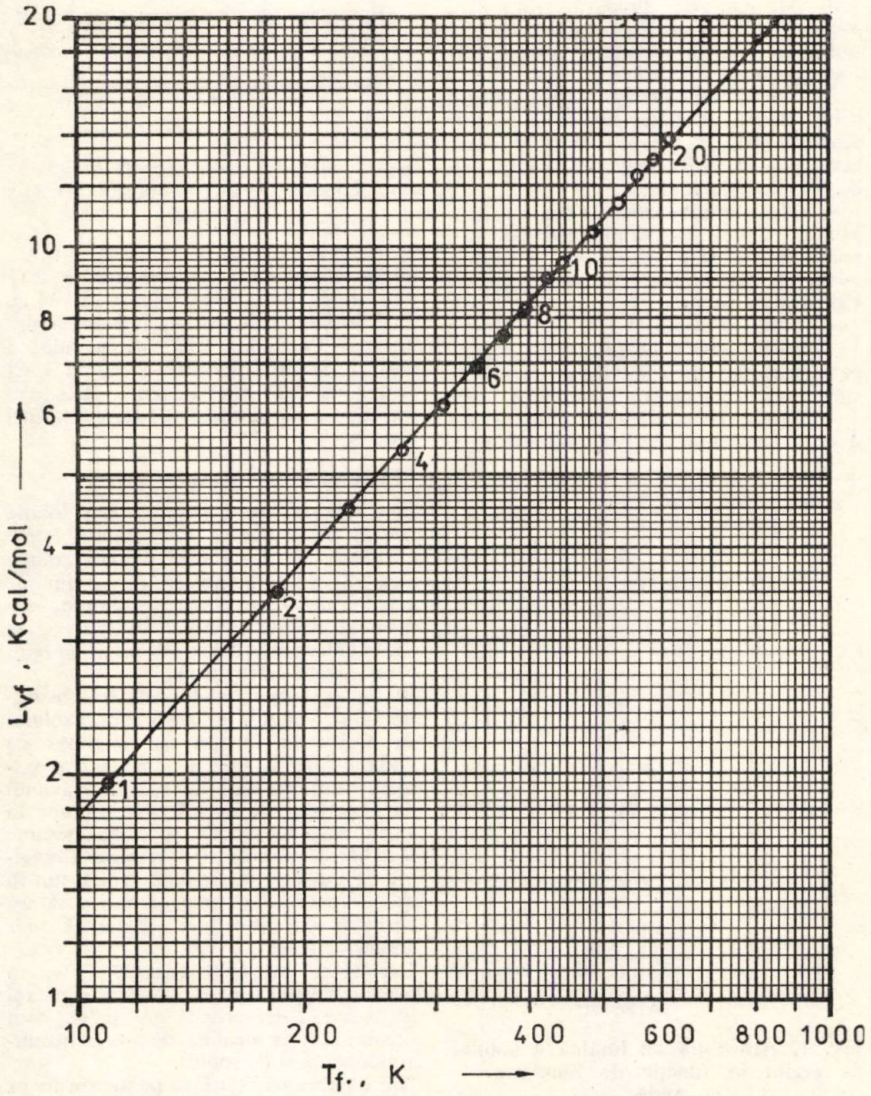


Fig. 1. Corelaţia între temperatura normală de fierbere şi căldura de evaporare.

Formula propusă de Kistiakowsky a fost modificată de Fishtine [5] prin introducerea unui factor empiric de corecţie în funcţie de structura sau polaritatea substanţei:

$$L_{vf} = K_{ki} \cdot (8{,}75 + 4{,}574 \lg T_f)\, T_f \quad (5$$

Formula clasică a lui Trouton [1] dă erori considerabil de mari chiar şi la lichide nepolare. La aceste lichide formulele (2) şi (3) dau erori în medie de 2–3% şi de maximum 4–5 %, pe cînd formula (4) dă erori şi mai mari. Pentru a se obţine o formulă mai simplă s-au luat ca bază parafinele normale. Corelaţia existentă între temperatura normală de fierbere T_f şi căldura latentă de evaporare la această temperatură este ilustrată în figura 1, unde valorile sînt reprezentate în coordonate logaritmice, iar în dreptul unor puncte s-a notat numărul de atomi de carbon din moleculă. Această corelaţie este exprimată de formula:

$$L_{vf} = 10 \cdot T_f^{1{,}1226} \qquad (6)$$

Pentru compararea preciziei sînt redate în tabel erorile medii standard obţinute cu formulele (2) (4) şi (6) la diferite clase de substanţe. Valorile calculate au fost comparate cu datele experimentale publicate în literatură [6, 7].

Concluzii

Formula propusă dă erori foarte mici pentru lichide nepolare.
La hidrocarburi cu atomi de carbon terţiari sau cuaternari, erorile sînt de circa +2%, respectiv +4%, faţă de datele experimentale. Se recomandă o corecţie de −2% a valorii obţinute pentru hidrocarburi cu unu sau mai mulţi atomi de carbon terţiar şi de −4% pentru hidrocarburi cu unu sau mai mulţi atomi de carbon cuaternari. Astfel, eroarea medie se reduce la circa 1%.

Pentru substanțe cu grupe funcționale polare erorile sînt, în general, negative și mai mari. Erorile se diminuează cu creșterea numărului de carbon în moleculă. Nu se recomandă utilizarea formulei pentru: aldehide, cetone, esteri, amine primare și secundare, nitrili și nitroderivați nferiori și, îndeosebi, pentru alcooli și acizi organici de orice fel, la care din cauza asocierii și a polarității rezultă erori mari.

Bibliografie

1. Ried, R. C., Sherwood, T. K. The Properties of Gases and Liquids. McGraw — Hill, New-York. 1958.
2. Kistiakowski, W. Z. physik. Chem. **107**, 1923, p. 65.
3. Everett, D. H.: J. chem. Soc. (London) 1960, p. 2 566.
4. Kollár, G., Proszt, J. Z. physik. Chem. 223, 1963, p. 327.
5. Fishtine, S. H. Ind. Eng. Chem. **55**, nr. 6, 1963, p. 47.
6. Perry, J. H. Chemical Engineers Handbook, (trad. l. maghiară) M. K. Budapest, 1968.
7. * * * Spravocinik Himica, Goshimizdat. Moscova 1962.

▲▲▲▲

TULIU SIMONESCU, VASILE RUSU

Noi aplicații analitice ale unor compuși sulfonamidici. VIII*. O nouă metodă fotometrică de determinare a hidrazinei

Sărurile de sodiu ale acizilor para-, meta- și ortosulfamidobenzoici formează cu cantități echivalente de ioni de argint compuși solubili în mediu puternic alcalin [1—3].

În aceste soluții ionul de argint se găsește complexat prin intermediul grupării sulfonamidice. Stabilitatea speciilor rezultate este mult influențată de *p*H, datorită reacțiilor de deprotonare ale ligandului. Echilibrele de complexare care au loc în soluțiile alcaline ale compușilor de argint mențin concentrația ionilor de argint liberi la o valoare mică și constantă.

Soluția alcalină de *p*-argentosulfamidobenzoat de sodiu a fost folosită ca reactiv redox pentru determinarea potențiometrică a hidrazinei [4].

În această lucrare se propune utilizarea compușilor de argint ai acizilor orto-, meta- și *p*-sulfamidobenzoici în mediu alcalin ca reactivi pentru determinarea fotometrică a microcantităților de hidrazină.

Ionii de argint liberi din soluție reacționează cu hidrazina reducîndu-se la metal. În condițiile de lucru pe care le preconizăm nu are loc separarea argintului metalic, ci formarea unei soluții coloidale a acestuia, extrem de stabilă și cu o pronunțată absorbție.

Structura probabilă a particulei coloidale pe care o propun autorii în urma determinării încărcăturii electronegative prin electroforeză și ținînd seama de condițiile experimentale în care are loc formarea solului de argint [5] poate fi formulată astfel:

$$[m\,Ag^0 \cdot n\,Ag^+ \cdot p\,OH^- \cdot$$

$$r^-HN-SO_2-C_6H_4-COO^-]^{x-} \quad (1)$$

unde $$n < p + 2r. \quad (2)$$

Se știe că în mediu alcalin hidrazina prezintă o viteză de reacție mărită cu ionii de argint.

Condițiile de alcalinitate a reactivilor au fost astfel alese încît să nu se realizeze depunerea argintului, aceasta fiind posibilă datorită intervenției ionilor de OH^- în viteza de reacție, existînd o alcalinitate optimă, variabilă în limite suficient de largi, la care are loc formarea solului de argint.

* Nota VII a apărut în Rev. Chim. **27**, nr. 2, 1976.

Partea experimentală

Aparatura

— Măsurarea absorbției solului de argint s-a făcut cu ajutorul unui spectrofotometru „Spekol" Carl Zeiss Jena.

— Încărcătura electrică a particulei coloidale a fost determinată cu un aparat de electroforeză „Electrotehnica" București.

Reactivii

— Azotat de argint 4.10^{-2} M · p.a.

— *p*-Sulfamidobenzoat de sodiu 4.10^{-2}M. p.a. Se prepară din acid *p*-sulfamidobenzoic [6] purificat pînă la puritatea p.a. și cantitatea corespunzătoare de hidroxid de sodiu.

— *m*-Sulfamidobenzoat de sodiu 4.10^{-2}M. p.a. Preparat din acid *m*-sulfamidobenzoic [7] purificat pînă la puritatea p.a. și cantitatea corespunzătoare de hidroxid de sodiu.

— *o*-Sulfamidobenzoat de sodiu 4.10^{-2} M.p.a. Acidul *o*-sulfamidobenzoic [8] purificat pînă la puritatea p.a. se adiționează cu cantitatea corespunzătoare de hidroxid de sodiu.

— Hidroxid de sodiu 1 M. p.a.

— Soluția etalon de hidrazină se prepară prin cîntărirea sulfatului de hidrazină uscat în prealabil la 150°C [9].

— Soluția de reactiv se prepară într-un balon cotat de 100 mililitri prin amestecarea pînă la omogenizare a 5 mililitri de azotat de argint 4.10^{-2}M cu 5 mililitri de orto-, meta- sau *p*-sulfamidobenzoat de sodiu 4.10^{-2}M. Se adaugă apoi 5 mililitri hidroxid de sodiu 1 M și apă distilată pînă la semn. Reactivul trebuie să fie incolor și perfect transparent.

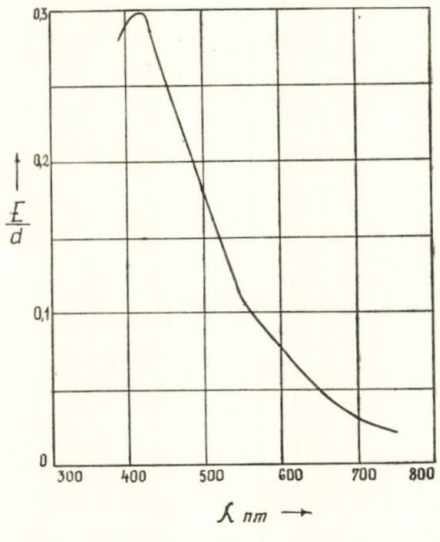


Fig. 1. Absorbția de lumină a solului de argint în funcție de lungimea de undă.

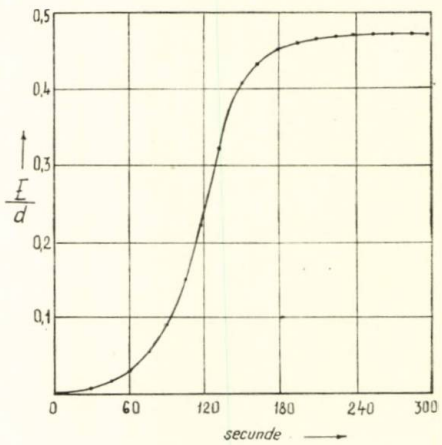


Fig. 2. Variația absorbției de lumină în timp a unei probe cu un conținut de 6,8 μg hidrazină.

Procedeul de determinare

O cotă-parte de 5 mililitri din soluția neutră de hidrazină este tratată într-o eprubetă cu 5 mililitri dintr-o soluție alcalină a combinațiilor de argint ale acizilor orto-, meta- sau *p*-sulfamidobenzoici și agitată energic. În scurt timp apare culoarea galbenă a solului de argint care virează spre brun.

În figura 1 este redată variația absorbției (E/d — modul de absorbanță) solului de argint în funcție de lungimea de undă în cazul soluției alcaline de *p*-argentosulfamidobenzoat de sodiu. Maximul de absorbție de la 420 nm obținut în cazul acestui reactiv și care permite efectuarea măsurătorilor la această lungime de undă se deplasează la 430 nm în cazul compușilor orto și meta. Alura curbelor de absorbție păstrează însă aceeași formă.

Urmărirea evoluției reacției în timp pentru temperatura de 25°C este redată în figura 2 (reactivul este și de data aceasta soluția alcalină de *p*-argentosulfamidobenzoat de sodiu).

Din observarea figurii se poate afirma că reacția are o perioadă de inducție cores-

Tabelul 1

REZULTATELE DETERMINĂRILOR EFECTUATE PE PROBA CU O CONCENTRAȚIE DE 7μg HIDRAZINĂ

Nr. determinării	Hidrazină găsită, μg	Diferența, μg	Eroarea, %
1	6,93	−0,07	−1
2	6,93	−0,07	−1
3	7,06	+0,06	+0,85
4	7,10	+0,1	+1,42
5	6,86	−0,14	−2
6	7,06	+0,06	+0,85
7	6,93	−0,07	−1
8	6,86	−0,14	−2
9	6,93	−0,07	−1
10	7,06	+0,06	+0,85

punzătoare probabil formării germenilor pe care se dezvoltă în continuare solul de argint. De asemenea se constată că în aceste condiții reacția este practic totală în 4 min. Constanța modulului de absorbanță în timp se menține cel puțin pe durata a 4 ore. Analog se comportă și reactivii bazați pe compuși orto sau meta.

În figura 3 sînt redate curbele de etalonare obținute. Este indicat ca măsurătorile fotometrice să fie făcute pe o perioadă cuprinsă între 10 min și 4 ore după adaosul de soluție reactiv.

Măsurătorile fotometrice se efectuează la 420 nm pentru reactivul para și la 430 nm pentru orto și meta.

Corespunzător curbelor de etalonare au fost obținuți următorii coeficienți molari de extincție; $\varepsilon_p = 2{,}45.10^4$ l/mol.cm și ε_o și $_m = 2{,}31.10^4$ l/mol.cm.

Analizele de control efectuate pe probe cu un conținut cunoscut de 7 μg hidrazină au dat valorile prezentate în tabelul 1.

Metoda propusă este simplă și prezintă o bună sensibilitate, permițînd determinarea unor microcantități cuprinse între

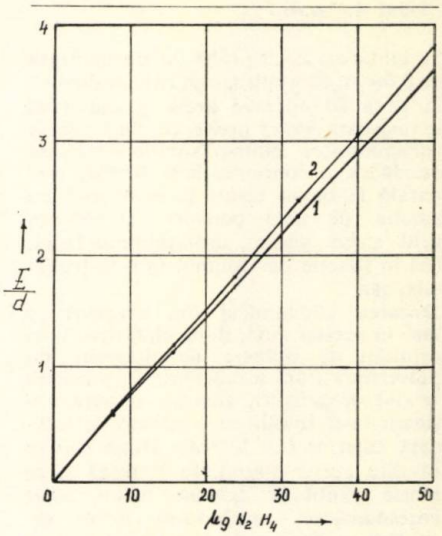


Fig. 3. Curbele de etalonare pentru determinarea hidrazinei:
1 — reactivii orto și meta; *2* — reactivul para.

0,1 și 8 μg hidrazină/mililitru, cu erori ce nu depășesc 2%.

Bibliografie

1. Ciuhandu, G. Studii și cercetări chim. Acad. R.P.R., 3—4, 1955 p. 243.
2. Simonescu, T., Rusu, V., A 4-a Conferință republicană de chimie fizică generală și aplicată. București 2—5 sept. 1974. Rezumat VII—15, p. 227.
3. Rusu, V. Date nepublicate.
4. Facsko, G., Minges, R., Bul. Inst. Politeh. Timișoara., 6, 1961, p. 63.
5. Ciuhandru, G., Giuran, V. Z. Analit. Chem. 159, 1958, p. 250.
6. Clarke, S. G., Kenyov, J. Phillips, H., J. Chem. Soc., London., 1930, p. 1225.
7. Smiles, S., Stewart, J., J. Chem. Soc. London, 1921, p. 1792.
8. Yanagi, K., Aso, C., Akiyoshi S., J Org. Chemistry., 24, 1959, p. 428.
9. Liteanu, C., Hopîrtean, E. Chimie analitică cantitativă. Volumetria. Ed. didactică și pedagogică. Ediția VI-a 1972, p. 429.

* * *

LAURENȚIA NEAMȚU, RODICA CRĂCIUNEANU, LUCIA CHIOREAN

Contribuții la dozarea în mediu neapos a etionamidei

Etionamida (nizotin, amidazin, trecator etc.) este un derivat al acidului izonicotinic (2-etilizonicotinamida) și a fost introdusă în terapeutica tuberculozei în anul 1958, în urma cercetărilor efectuate de Rist și Grumbach [1—4]. În literatura de specialitate pentru dozarea etionamidei sînt descrise atît metode volumetrice, acidimetrice [5—9], iodometrice [10], complexometrice indirecte [11, 12], cît și metode instrumentale, polarografice [13] și spectrofotometrice [14—18].

Continuînd cercetările întreprinse de autori asupra studiului analitic al acestei substanțe [17], lucrarea își propune instituirea unei metode potențiometrice de dozare a etionamidei ca atare și din unele forme farmaceutice, pe baza constatării că dozarea volumetrică în mediu neapos, prevăzută de FR VIII [9], nu oferă un viraj suficient de net, rezultatele fiind susceptibile de erori.

Partea experimentală

Determinările s-au efectuat pe etionamidă p.a. și drageuri, cu un conținut de 0,250 ± 0,025 g substanță.

Titrările potențiometrice s-au executat la un potențiometru tip TM-3-Ilmenau, avînd ca electrod de referință electrodul de calomel, iar ca electrod indicator, electrodul de platină.

Tabelul 1

REZULTATELE DOZĂRII POTENȚIOMETRICE A ETIONAMIDEI

Etionamidă luată în lucru, g	Etionamidă găsită, g	Etionamidă, %	Eroare față de medie, %	Calcul statistic
0,09374	0,09341	99,65	−0,26	
0,09007	0,09122	101,21	+1,30	$\bar{X} = 99{,}91$
0,09374	0,09423	100,55	+0,64	$s = 9{,}43 \cdot 10^{-1}$
0,08116	0,01051	99,20	−0,71	$s_{\bar{X}} = 4{,}24 \cdot 10^{-1}$
0,06802	0,06731	98,96	−0,95	$A = 99{,}91 + 1{,}17$

Modul de lucru

Se cîntăresc exact probe cu un conţinut de 0,06—0,08 g substanţă, care se dizolvă în circa 20 ml acid acetic glacial (sau se măsoară exact probe cu un conţinut corespunzător dintr-o soluţie de etionamidă cu o concentraţie $\approx 10^{-2}$M, preparată la balon cotat) şi se titrează cu soluţie de acid percloric 10^{-1}M în acid acetic glacial, urmărindu-se f.e.m. (E) în funcţie de volumul (V) de titrant adăugat.

Dozarea etionamidei din drageuri se face în acelaşi mod, după cîntărirea unei cantităţi de pulbere de drageuri fin pulverizată (fără a îndepărta în prealabil stratul dragefiant), corespunzătoare obţinerii unei soluţii cu concentraţia indicată anterior ($\approx 10^{-2}$M). După solvire în acid acetic glacial, se filtrează şi se aduce cantitativ într-un balon cotat corespunzător, spălîndu-se filtrul ce conţine reziduul cu acid acetic, pînă nu se mai observă colorarea în galben a soluţiei, după care se aduce la semn.

În figura 1 este reprezentată una dintre curbele de titrare potenţiometrică obţinute la dozarea etionamidei ca atare, utilizînd ca titrant acidul percloric 10^{-1} M, în acid acetic glacial.

Punctul de inflexiune s-a determinat grafic şi s-a calculat prin metoda Hahn-Weiller [19] şi Hostetter-Roberts [20], pe baza faptului că valoarea maximă a raportului $\Delta E/\Delta V$ coincide cu punctul de echivalenţă. Volumul de echivalenţă corespunzător, se calculează-avîndu-se în vedere că acestei valori îi corespunde o valoare a raportului $\Delta E^2/\Delta V^2$ egală cu zero.

Cunoscînd volumul corespunzător punctului de echivalenţă, conţinutul de etionamidă se calculează astfel:

$$\text{Etionamidă, \%} = \frac{100 \cdot V_b \cdot V \cdot f \cdot 0{,}016624}{a}$$

în care:

V_b este volumul balonului cotat;

V — volumul corespunzător punctului de echivalenţă;

Tabelul 2

REZULTATELE DOZĂRII POTENŢIOMETRICE A ETIONAMIDEI DIN DRAGEURI

Substanţă luată în lucru		Etionamidă găsită, g	Etionamidă, %	Eroare faţă de medie, %	Calcul statistic
pulbere, g	etionamidă, g				
0,33147	0,08428	0,08933	26,48	+1,51	$\bar{X} = 24{,}97$
0,29830	0,07585	0,07501	24,72	−0,25	$s = 7{,}48 \cdot 10^{-1}$
0,27842	0,07080	0,06911	24,40	−0,57	$s_{\bar{X}} = 3{,}34 \cdot 10^{-1}$
0,26518	0,06743	0,06741	24,98	+0,01	$A = 24{,}97 + 0{,}97$
0,23201	0,05900	0,05731	24,28	+0,69	

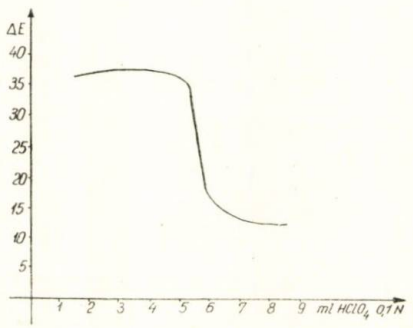


Fig. 1. Titrarea potenţiometrică a etionamidei cu acid percloric 10^{-1} M.

f — factorul soluţiei de acid percloric;

a — cantitatea de substanţă cîntărită.

1 ml $HClO_4$ 10^{-1}M corespunde la 0,016624 g etionamidă.

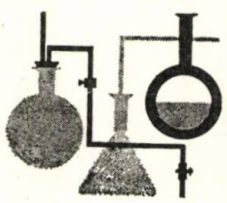
În tabelele 1 şi 2 sînt redate rezultatele experimentale obţinute la titrarea potenţiometrică a etionamidei ca atare şi din drageuri, precum şi prelucrarea statistică a determinărilor, care arată că erorile obţinute se încadrează în limitele admise.

Concluzii

Se propune o metodă de titrare potenţiometrică a etionamidei cu acid percloric în acid acetic glacial, care oferă o bună precizie şi reproductibilitate Metoda s-a aplicat cu bune rezultate la determinarea conţinutului de etionamidă din drageuri.

Bibliografie

1. Rist, N., Grumbach, F. şi Lieberman, D. Amer. Rec. Tuberc., **1**, 1959, p. 59.
2. Goodman, L. şi Gillman, A. Bazele farmacologice ale terapeuticii, Ed. medicală, Bucureşti, 1961, p. 1054.
3. Ciorănescu, E, Medicamente de sinteză, Ed. tehnică, Bucureşti, 1966, p. 645.
4. * * * Produse farmaceutice româneşti, Ed. medicală, Bucureşti, 1970, p. 477.
5. Vasiliev, V., Şisman, E., şi Burnea, I. Rev. Chimie, **9**, 1962, p. 557.
6. Şolomon, I., Popescu, D., şi Constantinescu, T. Farmacia, **8**, 1962, p. 491.
7. * * * Pharmacopée francaise, ed. VIII, 1965, p. 39.
8. Monciu, D., Mirescu, M. şi Popescu, T. Farmacia, **8**, 1966, p. 467.
9. * * * Farmacopeea Română ed. VIII (supli ment), Ed. medicală, 1968, p. 30.
10. Balkay, H. şi Takacsi-Nagy, G. Acta Pharm. Hung., **2**, 1965, p. 31.
11. Grecu, I. şi Barbu, S. Rev. Chimie, **17**, 1966, p. 236.
12. Grecu, I. şi Curea, E. Farmacia, **5**, 1966, p. 503.
13. Kane, P. Electroanal. Chem., **2**, 1961, p. 152.
14. Popa, Gr., Ciurea, I., Lazăr, C. şi Cristescu, C., Analele Univ. Bucureşti (Chim.), **15**, 1962, p. 91.
15. Kraus, P. şi Simane, Z., Cekoslov. Farm., **10**, 1961, p. 195.
16. Bieder, A., Gerbail, D. şi Mazeau, L., Ann. Pharm. Francaise, **19**, 1961, p. 200.
17. Popper, E., Pitea, I. şi Chiorean, L., Farmacia, **7**, 1969, p. 385.
18. Putter, J., Arzneim. Forsch., **11**, 1961, p. 808.
19. Hahn, F. şi Weiller, S., Z. Analyt. Chem., **69**, 1926, p. 417.
20. Hostetter, J. C. şi Roberts, H. S., J. Amer. Chem. Soc., **41**, 1919, p. 1337.



Modelarea reactoarelor solid-gaz în strat fluidizat

În cadrul ciclului Sinteze de inginerie chimică se prezintă probleme referitoare la modelarea matematică a reactoarelor în strat fluidizat în sistem solid-gaz, precum și rezolvarea modelelor pe calculator pentru reactorul de prăjire a piritelor în strat fluidizat.

În primul articol sînt prezentate modelele reactorului în strat fluidizat, care consideră compoziția fazei gazoase constantă și se dă exemplu de rezolvare a modelului cu antrenarea solidelor.

Cel de-al II-lea articol tratează modelele care consideră compoziția fazei gazoase variabilă.

În cel de-al III-lea articol se exemplifică rezolvarea modelului stratului cu bule pentru un reactor de prăjire a piritelor.

Modelul de contactare a unei faze fluide cu o fază solidă în strat fluidizat, a căpătat o răspîndire foarte mare, datorită avantajelor pe care le prezintă și anume: amestecarea intensivă a fazelor reactante, ceea ce duce la viteze mari ale proceselor de transfer; valori mari ale coeficienților de transfer între diverse puncte ale stratului fluidizat; valori mari ale coeficienților de transfer de căldură între stratul fluidizat și o suprafață de schimb; posibilitatea folosirii particulelor solide de dimensiuni mici, respectiv cu suprafață specifică de contact mare; posibilitatea automatizării proceselor realizate în strat fluidizat; construcția simplă a reactoarelor etc.

Valorile mari ale coeficienților de transfer de căldură între diverse puncte ale stratului fluidizat λ_{ef}, permit realizarea ușoară a regimului izoterm de funcționare a reactoarelor și reglarea ușoară a temperaturii în strat.

Valorile mari ale coeficienților de transfer de căldură strat fluidizat-suprafață de schimb de căldură, duc la folosirea unor suprafețe de schimb de căldură mici pentru realizarea regimului termic corespunzător în reactor.

Aceste avantaje au făcut ca reactoarele în strat fluidizat să fie folosite pentru realizarea industrială a foarte multe procese chimice, dintre care se menționează: oxidarea etilenei, obținerea anhidridei ftalice, obținerea acrilonitrililor, sinteza Fischer-Trapsch, cracarea și reformarea hidrocarburilor, carbonizarea și gazeificarea petrolului și cărbunelui, calcinarea pietrei de var, a dolomitei și a rocilor fosfatice, arderea sulfurilor metalice, reducerea oxizilor de fier cu hidrogen etc.

1. Modelele de curgere a gazului și solidelor în strat fluidizat

Pentru proiectarea și optimizarea reactoarelor în strat fluidizat este necesară cunoașterea modelelor de curgere a gazului și solidelor în strat fluidizat.

Prima tratare teoretică a curgerii gazului și solidelor prin strat fluidizat a fost făcută de Davidson și Harrison [1]. Aceștia au elaborat așa-numitul „model bifazic". Conform acestui model, stratul fluidizat, la o viteză a gazului ce depășește viteza minimă de fluidizare, constă din două faze: o fază continuă, densă — faza de emulsie, formată din particule solide și agentul de fluidizare uniform distribuit în faza de emulsie și o fază discretă, faza de bule. Bulele au formă sferică, iar în jurul lor apare un nor, format din gaz și particule de solid, a cărui grosime este funcție de viteza de ridicare a bulelor prin strat (fig. 1).

Conform modelului bifazic, viteza de ridicare a bulelor prin strat, este dată de relația:

$$u_{br} = 0{,}711\,(g \cdot d_b)^{1/2} \qquad (1)$$

iar raza norului se calculează cu relațiile:

$$\frac{R_n^2}{R_b^2} = \frac{u_{br} + u_f}{u_{br} - u_f} \qquad (2)$$

pentru strat fluidizat bidimensional și

$$\frac{R_n^c}{R_b^3} = \frac{u_{br} + 2u_f}{u_{br} - u_f} \qquad (3)$$

pentru strat fluidizat tridimensional.

Între bule și faza de emulsie are loc continuu un schimb de gaz, care presupune un schimb de gaz între bulă și nor prin difuziune moleculară și convecție și un schimb de gaz între nor și emulsie prin difuziune moleculară. Coeficienții de transfer sînt dați de relațiile:

$$(K_{bn})_b = 4{,}5\,\frac{u_{mf}}{d_b} + 5{,}85\,\frac{D^{1/2}\,g^{1/4}}{d_b^{5/4}} \qquad (4)$$

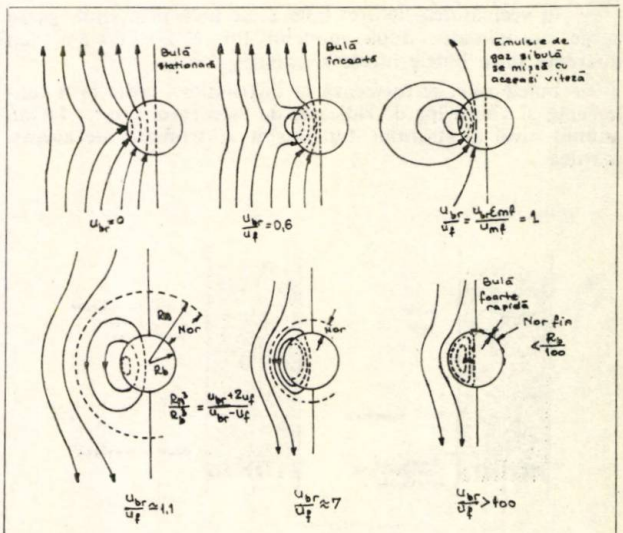


Fig. 1. Modelul bifazic pentru curgerea gazului și solidelor prin stratul fluidizat.

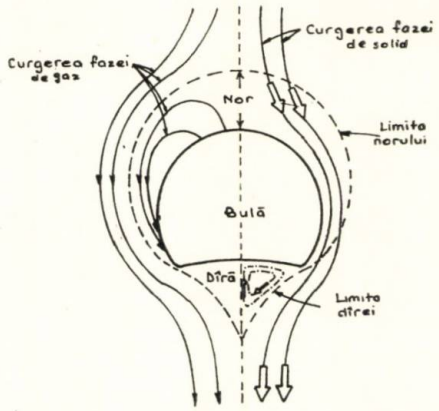


Fig. 2. Modelul lui J. D. Murray pentru curgerea gazului şi solidelor prin stratul fluidizat.

şi

$$(K_{ne})_b = 6{,}78 \left(\frac{\varepsilon_{mf} D u_b}{d_b^3} \right)^{1/2} \qquad (5)$$

iar coeficientul total de transfer se calculează cu relaţia:

$$\frac{1}{K_{be}} = \frac{1}{K_{bn}} + \frac{1}{K_{ne}} \qquad (6)$$

Murray [2] completează modelul lui Davidson, arătînd că bulele formate în strat nu sînt perfect sferice, iar la partea inferioară a acestora apare o dîră formată din gaz şi particule de solid (figura 2).

Lucrările experimentale [3—9] arată o concordanţă aproximativă cu modelul bifazic, în sensul că nu tot surplusul de gaz, peste cel necesar începerii fluidizării, trece prin strat sub formă de bule. Este mai probabil că după atingerea stării fluidizate, stratul este destul de omogen, iar bulele încep să apară la o viteză a gazului mai mare decît viteza de începere a fluidizării.

Plecînd de la „modelul bifazic" al lui Davidson, Kunii şi Levenşpiel au elaborat „modelul stratului cu bule" pentru faza de bulă şi pentru faza de emulsie [10,11].

În esenţă, „modelul stratului cu bule" pentru faza de bulă (fig. 3) presupune următoarele:

— în vecinătatea fiecărei bule ce se urcă prin strat, gazul curge aproximativ după modelul lui Davidson, cu diferenţe între bulele încete şi rapide;

— bulele mici se formează la distribuitor, cresc prin coalescenţă şi viteza lor de ridicare, de asemenea, creşte. La un anumit nivel al stratului, bulele sînt aproximativ de aceeaşi mărime.

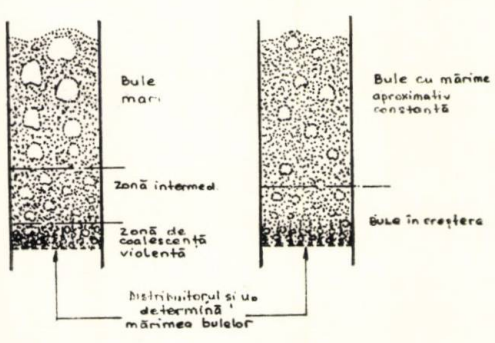


Fig. 3. Modelul stratului cu bule pentru faza gazoasă.

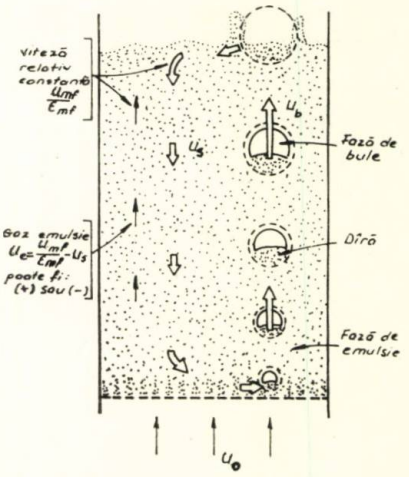


Fig. 4. Modelul stratului cu bule pentru faza de emulsie.

— viteza de ridicare a bulelor este dată de ecuaţia (1);
— porozitatea medie a stratului este dată de relaţia:

$$\varepsilon_{sf} = \delta\varepsilon_b + (1-\delta)\varepsilon_e = \delta + (1-\delta)\varepsilon_e \qquad (7)$$

— diametrul bulelor se calculează cu relaţia:

$$d_b \cong \frac{1{,}5}{n} (u_o - u_{mf}) \qquad (8)$$

„Modelul stratului cu bule" pentru faza de emulsie (fig. 4), postulează următoarele:

— fiecare bulă care se urcă, trage după ea o dîră de material. Raportul între volumul dîrei şi volumul bulei este, $\delta = V_d/V_b$;

— exact deasupra distribuitorului, solidul este antrenat prin ridicarea bulelor, formînd dîra acestora. Solidele sînt ridicate în sus cu viteza u_b, în timpul urcării bulelor are loc un schimb continuu de solide între dîre şi faza de emulsie. Cînd bulele ajung la partea superioară a stratului se sparg, solidele revin în faza de emulsie, mişcîndu-se în jos cu viteza u_s;

— viteza relativă a gazului în faza de emulsie este dată de relaţia:

$$u_e = u_f - u_s = \frac{u_{mf}}{\varepsilon_{mf}} - u_s \qquad (9)$$

— se consideră numai bule rapide, cu nori fini, pentru care $u_b/u_f > 5$;

— viteza de mişcare a solidelor în jos în faza de emulsie este dată de relaţia:

$$u_s = \frac{\alpha\delta u_b}{1 - \delta - \alpha\delta} \qquad (10)$$

În modelul „stratului cu bule" al lui Kunii şi Levenspiel, o problemă nerezolvată rămîne calculul diametrului efectiv al bulelor, dat fiind că mărimea acestora nu este constantă, aşa cum se consideră, ci ea variază în timpul urcării bulelor prin strat.

Kato şi Wen [12, 13] au propus modelul „ansamblului de bule" rezolvînd problema de mai sus. Variaţia diametrului bulei cu înălţimea stratului fluidizat poate fi aproximată prin relaţia:

$$d_b = d_{bo} + 1{,}4\, \rho_p d_p \left(\frac{u_o}{u_{mf}} \right) h \qquad (11)$$

unde d_{bo} este diametrul bulei exact deasupra distribuitorului:

$$d_{bo} = \left[\frac{6(u_o - u_{mf})}{\pi N_o} \right]^{0,4} g^{0,2} \qquad (12)$$

Au fost propuse și alte modele fizice pentru curgerea gazului și solidelor în strat fluidizat [14], dar cele prezentate ni se par cele mai importante.

2. Modele matematice pentru reactoarele în strat fluidizat

2.1. Modele care consideră compoziția fazei gazoase omogenă

Primele modele matematice, ce au fost elaborate înainte de postularea modelului bifazic, nu au luat în considerație apariția bulelor în strat fluidizat, cît și variația compoziției fazei gazoase în strat datorită acestui fenomen.

În 1961, Yagi și Kunii [15] elaborează un model matematic pentru reactoarele în strat fluidizat, care se bazează în principal pe modelul granulei [16, 17]. Modelul lui Yagi și Kunii rezolvă problema trecerii de la descrierea matematică a procesului ce se desfășoară într-o singură granulă, la descrierea matematică a procesului în reactorul în strat fluidizat care conține un ansamblu de granule. Acest model ia în considerație mai multe tipuri de reactoare în strat fluidizat, care sînt prezentate în continuare:

a. Reactor în strat fluidizat fără antrenarea solidelor. Se fac următoarele ipoteze:

— alimentarea se face cu solide de aceeași mărime;
— curgerea solidelor este o curgere cu amestecare perfectă;
— compoziția fazei gazoase este omogenă;
— mărimea particulelor nu se modifică în timpul desfășurării procesului chimic.

Considerînd reactantul valoros din granula de solid AK, conversia acestuia depinde de durata de staționare a particulei în strat și este dată, funcție de modelul macrocinetic după care se desfășoară procesul de relațiile:

— modelul macrocinetic al transferului reactantului A_j prin faza gazoasă *),

$$\eta_{AK} = \frac{\tau}{\tau_0} \tag{13}$$

— modelul macrocinetic al transferului reactantului A_j prin crustă,

$$\frac{\tau}{\tau_0} = 1 - 3(1 - \eta_{AK})^{2/3} + 2(1 - \eta_{AK}) \tag{14}$$

— modelul macrocinetic al reacției chimice,

$$\frac{\tau}{\tau_0} = 1 - (1 - \eta_{AK})^{1/3} \tag{15}$$

Întrucît timpul de staționare a particulelor în reactor este diferit, trebuie calculat un grad de transformare mediu a reactantului A_K. Acesta este dat de relația:

$$1 - \bar{\eta}_{AK} = \int_0^{\tau^0} (1 - \eta_{AK})\, E(\tau)\, d\tau \tag{16}$$

unde $E(\tau)$ este distribuția vîrstelor la ieșire, a solidelor din reactor. Pentru curgerea cu amestecare perfectă a solidelor, care au un timp mediu de staționare $\bar{\tau}$ în reactor:

$$E(\tau) = e^{-\tau/\bar{\tau}} / \bar{\tau} \tag{17}$$

Înlocuind (17) în (16), se obține:

$$1 - \bar{\eta}_{AK} = \int_0^{\tau^0} (1 - \eta_{AK}) \frac{e^{-\tau/\bar{\tau}}}{\bar{\tau}}\, d\tau \tag{18}$$

Înlocuind în ecuația (18) expresiile lui η_{AK} pentru fiecare model macrocinetic, relațiile (13), (14), (15), se obține:

— pentru modelul macrocinetic transferul reactantului A_j prin faza gazoasă,

$$1 - \bar{\eta}_{AK} = \int_0^{\tau^0} \left(1 - \frac{\tau}{\tau^0}\right) \frac{e^{-\tau/\bar{\tau}}}{\bar{\tau}}\, d\tau \tag{19}$$

*) Se consideră reacția chimică de forma:

$$[\nu_{AK} A_K]_s + [\nu_{Aj} A_j]_g \longrightarrow [\nu'_{AK} A'_K]_s + [\nu'_{Aj} A'_j]_g$$

Prin integrare și după dezvoltare în serii, se obține:

$$1 - \bar{\eta}_{AK} = \frac{1}{2}\frac{\tau^0}{\bar{\tau}} + \frac{1}{3!}\left(\frac{\tau^0}{\bar{\tau}}\right)^2 + \frac{1}{4!}\left(\frac{\tau^0}{\bar{\tau}}\right)^3 - \dots \tag{20}$$

— pentru modelul macrocinetic al reacției chimice,

$$1 - \bar{\eta}_{AK} = \int_0^{\tau^0} \left(1 - \frac{\tau}{\tau^0}\right)^3 \frac{e^{-\tau/\bar{\tau}}}{\bar{\tau}}\, d\tau \tag{21}$$

Integrînd și dezvoltînd în serii, se obține:

$$1 - \bar{\eta}_{AK} = \frac{1}{4}\frac{\tau^0}{\bar{\tau}} - \frac{1}{20}\left(\frac{\tau^0}{\bar{\tau}}\right)^2 + \frac{1}{120}\left(\frac{\tau^0}{\bar{\tau}}\right)^3 - \dots \tag{22}$$

— pentru modelul macrocinetic al transferului reactantului A_j prin crusta de produs, în mod asemănător, se obține:

$$1 - \bar{\eta}_{AK} = \frac{1}{5}\frac{\tau^0}{\bar{\tau}} - \frac{19}{420}\left(\frac{\tau^0}{\bar{\tau}}\right)^2 + \frac{41}{4\,620}\left(\frac{\tau^0}{\bar{\tau}}\right)^3 - 0{,}00149\left(\frac{\tau^0}{\bar{\tau}}\right)^4 + \dots \tag{23}$$

Pentru calculul unui reactor în strat fluidizat cu alimentarea solidelor de aceeași mărime, trebuie cunoscute modelul macrocinetic după care se desfășoară procesul și timpul de consum al granulelor τ^0. Se impune o valoare pentru $\bar{\eta}_{AK}$ și funcție de mecanismul macrocinetic se calculează $\bar{\tau}$, folosind una din relațiile (20), (22) sau (23). Avînd $\bar{\tau}$, se calculează W și respectiv dimensiunile stratului fluidizat.

b. Reactor în strat fluidizat fără antrenarea solidelor, cu alimentarea solidelor de diverse mărimi (fig. 5). Se fac următoarele ipoteze:

— curgerea solidelor este o curgere cu amestecare perfectă;
— compoziția fazei gazoase este omogenă;
— dimensiunile particulelor nu se modifică în timpul desfășurării procesului.

Întrucît solidele nu-și modifică dimensiunile în timpul desfășurării procesului, iar curgerea acestora este cu amestecare perfectă, rezultă că distribuțiile mărimilor particulelor din alimentare, din strat și din curentul de ieșire sînt aceleași, respectiv:

$$\frac{F(R_i)}{F} = \frac{W(R_i)}{W} \tag{24}$$

În acest caz se consideră că timpul mediu de staționare $\bar{\tau}(Ri)$ a solidelor de mărime Ri este egal cu timpul mediu de staționare a solidelor în strat, respectiv:

$$\bar{\tau} = \bar{\tau}(R_i) = \frac{W}{F} \tag{25}$$

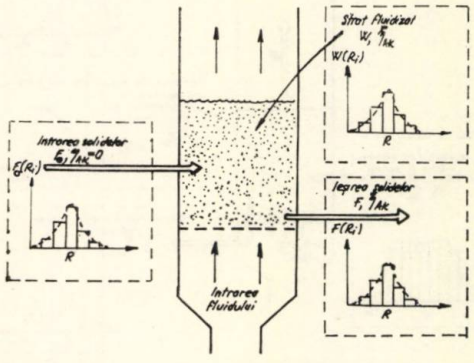


Fig. 5. Reactor în strat fluidizat fără antrenarea solidelor.

Gradul mediu de transformare a particulelor de mărime Ri, este dat de relația:

$$1 - \bar{\eta}_{AK}(R_i) = \int_0^{\tau^0(R_i)} [1 - \eta_{AK}(R_i)] \frac{e^{-\frac{\tau}{\bar{\tau}}}}{\bar{\tau}} d\tau \quad (26)$$

Deoarece, alimentarea constă din particule de mărimi diferite, media globală de reactant A_K neconvertit, din toate aceste mărimi, este dată de relația:

$$1 - \bar{\bar{\eta}}_{AK} = \sum_{0}^{R_{max}} [1 - \bar{\eta}_{AK}(R_i)] \frac{F(R_i)}{F} \quad (27)$$

Prima medie se referă la transformarea în timp, iar a doua la mărimea particulei.

Integrînd ecuația (26) și înlocuind în (27), se obțin relațiile:

— pentru modelul macrocinetic al transferului reactantului A_j prin faza gazoasă,

$$1 - \bar{\bar{\eta}}_{AK} = \quad (28)$$

$$= \sum_{0}^{R_{max}} \left\{ \frac{1}{2} \frac{\tau^0(R_i)}{\bar{\tau}} - \frac{1}{3!} \left[\frac{\tau^0(R_i)}{\bar{\tau}} \right]^2 + \ldots \right\} \frac{F(R_i)}{F}$$

— pentru modelul macrocinetic al reacției chimice,

$$1 - \bar{\bar{\eta}}_{AK} = \quad (29)$$

$$= \sum_{0}^{R_{max}} \left\{ \frac{1}{4} \frac{\tau^0(R_i)}{\bar{\tau}} - \frac{1}{20} \left[\frac{\tau^0(R_i)}{\bar{\tau}} \right]^2 + \ldots \right\} \frac{F(R_i)}{F}$$

— pentru modelul macrocineti cal transferului reactantului A_j prin crusta de produs,

$$1 - \bar{\bar{\eta}}_{AK} = \quad (30)$$

$$= \sum_{0}^{K_{max}} \left\{ \frac{1}{5} \frac{\tau^0(R_i)}{\bar{\tau}} - \frac{19}{420} \left[\frac{\tau^0(R_i)}{\bar{\tau}} \right]^2 + \ldots \right\} \frac{F(R_i)}{F}$$

unde $\tau^0(Ri)$ este timpul necesar pentru reacția completă a particulelor de mărime R_i.

Pentru calculul unui reactor în strat fluidizat cu alimentarea solidelor de diverse mărimi, trebuie cunoscute: distribuția mărimilor în curentul de intrare $F(R_i)$, modelul macrocinetic după care se desfășoară procesul și timpul de consum al granulelor din fiecare clasă $\tau^0(Ri)$. Pentru un $\bar{\bar{\eta}}_{AK}$ impus, folosind una din ecuațiile (28), (29) sau (30), se calculează $\bar{\tau}$. Din ecuația (25) se calculează W și respectiv dimensiunile stratului fluidizat.

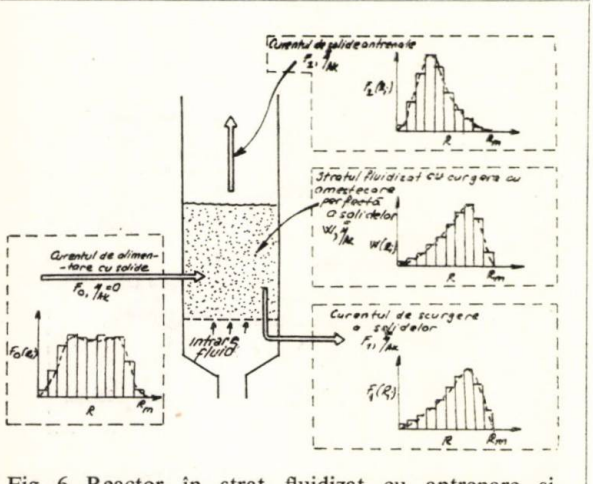


Fig. 6. Reactor în strat fluidizat cu antrenare și scurgere de solide.

c. Reactor în strat fluidizat cu antrenare și scurgere de solide, (fig. 6). Se fac, de asemenea, următoarele ipoteze:

— curgerea solidelor este o curgere cu amestecare perfectă;

— compoziția fazei gazoase este omogenă;

— dimensiunile particulelor nu se modifică în timpul desfășurării procesului.

Deoarece curgerea solidelor este cu amestecare perfectă, distribuția mărimilor este aceeași în strat și în curentul de scurgere:

$$\frac{F_1(R_i)}{F_1} = \frac{W(R_i)}{W} \quad (31)$$

Bilanțurile de masă pentru toate particulele și pentru particulele de mărime R_i au forma:

$$F_0 = F_1 + F_2 \quad (32)$$

$$F_0(R_i) = F_1(R_i) + F_2(R_i) \quad (33)$$

Timpul mediu de staționare în strat a particulelor de mărime R_i este dat de relația:

$$\bar{\tau}(R_i) = \frac{W(R_i)}{F_0(R_i)} = \frac{W(R_i)}{F_1(R_i) + F_2(R_i)} = \frac{1}{\frac{F_1}{W} + \frac{F_2(R_i)}{W(R_i)}} \quad (34)$$

Gradul de transformare mediu al particulelor de mărime R_i, este dat de relația:

$$1 - \bar{\eta}_{AK}(R_i) = = \int_0^{\tau^0(R_i)} [1 - \eta_{AK}(Ri)] \frac{e^{-\frac{\tau}{\bar{\tau}(R_i)}}}{\bar{\tau}(R_i)} d\tau \quad (35)$$

iar media globală de reactant A_k netransformat, din toate mărimile este:

$$1 - \bar{\bar{\eta}}_{AK} = \sum_{0}^{R_{max}} [1 - \bar{\eta}_{AK}(R_i)] \frac{F_0(R_i)}{F_0} \quad (36)$$

Ca și în cazul precedent se obțin relațiile:

— pentru modelul macrocinetic al transferului reactantului A_j prin faza gazoasă,

$$1 - \bar{\bar{\eta}}_{AK} \quad (37)$$

$$= \sum_{0}^{R_{max}} \left\{ \frac{1}{2} \frac{\tau^0(R_i)}{\bar{\tau}(R_i)} - \frac{1}{3!} \left[\frac{\tau^0(R_i)}{\bar{\tau}(R_i)} \right]^2 + \ldots \right\} \frac{F_0(R_i)}{F_0}$$

— pentru modelul macrocinetical reacției chimice,

$$1 - \bar{\bar{\eta}}_{AK} = \quad (38)$$

$$= \sum_{0}^{R_{max}} \left\{ \frac{1}{4} \frac{\tau^0 R_i)}{\bar{\tau}(R_i)} - \frac{1}{20} \left[\frac{\tau^0(R_i)}{\bar{\tau}(R_i)} \right]^2 + \ldots \right\} \frac{F_0(R_i)}{F_0}$$

— pentru modelul macrocinetic al transferului reactantului A_j prin crusta de produs,

$$1 - \bar{\bar{\eta}}_{AK} = \quad (39)$$

$$= \sum_{0}^{R_{max}} \left\{ \frac{1}{5} \frac{\tau^0(R_i)}{\bar{\tau}(R_i)} - \frac{19}{420} \left[\frac{\tau^0(R_i)}{\bar{\tau}(R_i)} \right]^2 + \ldots \right\} \frac{F_0(R_i)}{F_0}$$

Comparînd relațiile (37), (38) și (39) cu relațiile (28), (29) și (30), se observă că acestea diferă numai prin variația timpului mediu de transformare funcție de dimensiunea particulelor. Dacă în relațiile (37), (38) și (39), $\bar{\tau}(Ri) = \bar{\tau} =$ constant, se obțin relațiile (28), (29) și (30); iar dacă și $\tau^0(R_i) = \tau^0 =$ constant (alimentarea cu solide de aceleași dimensiuni), se obțin relațiile (20), (22) și (23).

Pentru a calcula $\bar{\bar{\eta}}_{AK}$ din relațiile (37), (38) și (39), trebuie cunoscut $\bar{\tau}(R_j)$. Pentru determinarea lui $\bar{\tau}(Ri)$ este necesar să se stabilească distribuția mărimilor în curentul de scurgere și în curentul de antrenare. Pentru aceasta se folosesc datele experimentale referitoare la elutiere și antrenare.

Pentru particulele de mărime R_i dintr-un strat, constanta vitezei de elutriere este dată de relația:

$$\varkappa(R_i) = \frac{F_2(R_i)}{W(Ri)} \tag{40}$$

Înlocuind (40) în (34), se obține:

$$\bar{\tau}(R_i) = \frac{1}{F_1/W + \varkappa(Ri)} \tag{41}$$

Pentru calculul lui $\bar{\tau}(R_i)$, trebuie cunoscut F_1, care poate fi calculat cu relația:

$$F_1 = F_1(R_1) + F_1(R_2) + \ldots + F_1(R_{\max}) = \sum \frac{F_0(R_i)}{1 + \frac{W}{F_1}\varkappa(Ri)} \tag{42}$$

Calculul dimensiunilor unui reactor în strat fluidizat pentru un grad de transformare dat $\bar{\bar{\eta}}_{AK}$ și o alimentare F_O cu distribuția mărimilor cunoscută, se conduce după cum urmează:

— se alege o valoare pentru W și se determină $\varkappa(R_i)$ corespunzătoare mărimii R_i, vitezei de fluidizare și înălțimii stratului;

— prin încercări succesive cu ajutorul relației (42) se determină $F_1(Ri)$ și F_1;

— se calculează $\bar{\tau}(Ri)$ folosind relația (41);

— se calculează gradul de transformare $\bar{\bar{\eta}}_{AK}$, folosind relațiile (37), (38) sau (39), funcție de modelul macrocinetic după care se desfășoară procesul;

— se verifică dacă gradul de transformare calculat coincide cu gradul de transformare impus. Dacă nu, se admite o nouă valoare pentru W și se repetă calculul.

Se înțelege că pentru calcul este necesar să fie cunoscute mecanismul macrocinetic al procesului și timpul de consum al granulelor de mărime R_i, $\tau^0(R_i)$, care se obțin prin interpretarea datelor cinetice experimentale, folosind modelul granulei cu miez nereacționat [16, 17].

APLICAȚIE. Pentru exemplificarea calculului unui reactor în strat fluidizat cu antrenare și scurgere de solide, s-a ales reactorul pentru prăjirea oxidantă a piritelor. Schema logică de calcul este prezentată în figura 7.

a. În scopul determinării caracteristicilor constructive ale reactorului, pe baza naturii materiei prime și analizei procesului de prăjire oxidantă a piritelor [18—22], se propun următoarele date inițiale:

— mărimi referitoare la pirită;

$\rho_p = 4500$ kg/m³, $F_0 = 10\,550$ kg/h, $\rho_v = 2300$ kg/m³

spectrul granulometric: $d_p = 0{,}45$ mm — 2,54%
$d_p = 0{,}225$ mm — 1,54%
$d_p = 0{,}142$ mm — 8,65%
$d_p = 0{,}095$ mm — 10,61%
$d_p = 0{,}063$ mm — 76,76%

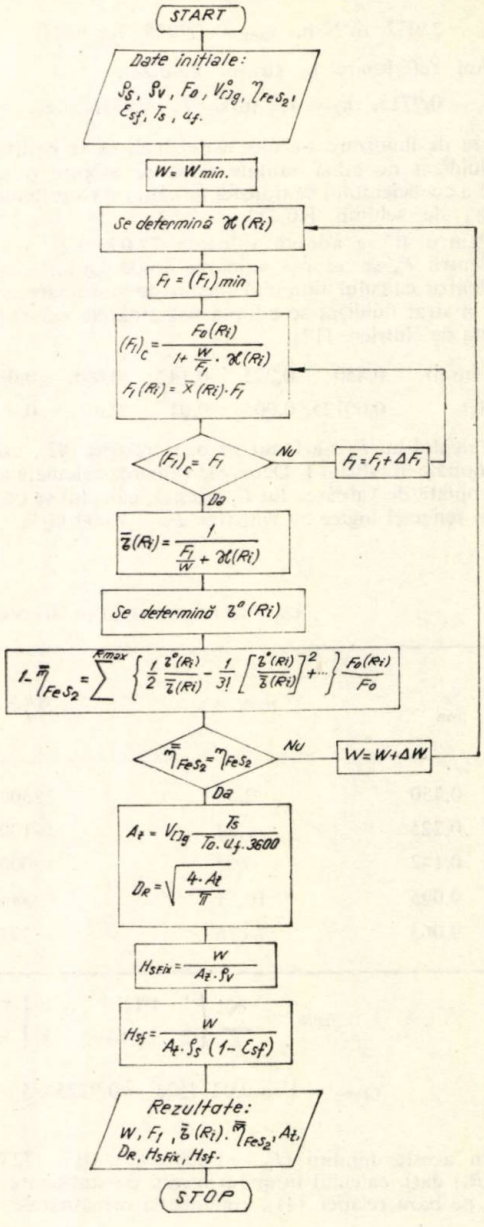


Fig. 7. Schema logică de calcul a reactorului în strat fluidizat pentru prăjirea piritelor, cu antrenare și scurgere de solide.

Tabelul 1

CALCULUL LUI F_1, F_1 admis = 1 000 kg și W = 72 000 kg

d_p mm	$100\bar{X}(R_i)$	$F_0(R_i)$ kg/h	$\varkappa(R_i)$	$F_1(R_i) = \frac{F_0(R_i)}{1 + \frac{W}{F_1}\varkappa(R_i)}$
0,450	2,54	268	0,00125	243
0,225	1,54	160	0,005	118
0,142	8,65	912	0,01	530
0,095	10,61	1060	0,60	24
0,063	76,76	8100	0,90	123
	$(F_1)_c = \sum_{R_i} \frac{F_0(R_i)}{1 + \frac{W}{F_1}\varkappa(R_i)}$			1038

– mărimi referitoare la faza gazoasă (aer),

$V_{[\,]g} = 25032$ m³N/h, $\rho_{aer} = 1{,}2929$ Kg/m³N

– mărimi referitoare la stratul fluidizat,

$\eta_{FeS_2} = 0{,}9715$, $u_f = 1{,}9$ m/s, $T_s = 973$K, $\varepsilon_{sf} = 0{,}726$

Viteza de fluidizare s-a ales astfel încît să se realizeze un strat fluidizat de bună calitate și să se asigure o valoare maximă a coeficientului de transfer de căldură strat fluidizat – suprafață de schimb [10,23].

b. Pentru W se adoptă valoarea 72 000 kg.

c. Pentru F_1 se adoptă valoarea 1 000 kg/h.

d. Pentru calculul timpului mediu de staționare a particulelor în strat fluidizat se adoptă următoarele valori pentru constanta de elutriere [17]:

d_p (mm)	0,450	0,225	0,142	0,095	0,063
$\varkappa(R_i)$	0,00125	0,005	0,01	0,6	0,9

e. Calculul lui F_1 s-a făcut pe baza relației (42), calculele fiind ordonate în tabelul 1. Deoarece valoarea calculată a lui F_1 este apropiată de valoarea lui F_1 admisă, calculul se continuă conform schemei logice cu valoarea $F_1 = 1\,000$ kg/h.

strat ($T_s = 973$°K și $u_f = 1{,}9$ m/s), timpul de consum are următoarele valori:

d_p (mm)	0,450	0,225	0,142	0,095	0,063
$\tau^0(R_i)$, (s.)	960	675	488	355	250

h. Calculul gradului mediu de transformare a fazei solide ($\bar{\bar{\eta}}_{FeS_2}$), s-a făcut pe baza relației (37), deoarece procesul se desfășoară după modelul macrocinetic al transferului oxigenului prin faza gazoasă [19, 21, 22]. Calculele sînt ordonate în tabelul 2. Deoarece gradul mediu de transformare a fazei solide este apropiat de gradul de transformare impus ($\bar{\bar{\eta}}_{FeS_2} = 0{,}9715$ și $\bar{\bar{\eta}}_{FeS_2} = 0{,}9725$), în continuare se determină diametrul reactorului și înălțimea stratului fluidizat.

i. Calculul suprafeței transversale și a diametrului reactorului duce la următoarele valori:

$$A_t = V_{[\,]g}\frac{T_s}{T_0 u_f\, 3\,600} = 25\,032\,\frac{973}{273\cdot 1{,}9\cdot 3\,600} = 13{,}35\text{m}^2$$

$$D_R = \sqrt{\frac{4\,A_t}{\pi}} = \sqrt{\frac{4\cdot 13{,}35}{3{,}14}} = 4{,}12\text{ m}$$

Tabelul 2

CALCULUL GRADULUI MEDIU DE TRANSFORMARE A FAZEI SOLIDE ($\bar{\bar{\eta}}FeS_2$).

d_p mm	$100\bar{X}(R_i)$	$\bar{\tau}(R_i)$ s	$\tau^0(R_i)$ s	$\left\{\frac{1}{2}\frac{\tau^0(R_i)}{\bar{\tau}(R_i)} - \frac{1}{3!}\left[\frac{\tau^0(R_i)}{\bar{\tau}(R_i)}\right]^2\right\}\bar{X}(R_i)$
0,450	2,54	238000	960	0,0000511
0,225	1,54	191000	675	0,0000272
0,142	8,65	150000	488	0,0001445
0,095	10,51	5860	355	0,0030300
0,063	76,76	3950	250	0,0242
				0,0274528

$$1 - \bar{\bar{\eta}}_{FeS_2} = \sum_{R_i}\left\{\frac{1}{2}\frac{\tau^0(R_i)}{\bar{\tau}(R_i)} - \frac{1}{3}\left[\frac{\tau^0(R_i)}{\bar{\tau}(R_i)}\right]^2\right\}\bar{X}_{Ri}$$

$$\bar{\bar{\eta}}_{FeS_2} = 1 - 0{,}0274528 = 0{,}9725475$$

f. În aceste condiții ($F_1 = 1\,000$ kg/h, $W = 72\,000$ kg și $\varkappa(R_i)$ dat), calculul timpului mediu de staționare a fazei solide, pe baza relației (41), conduce la următoarele valori:

$$\bar{\tau}_{[\,]s}(R_1) = \frac{1}{\frac{F_1}{W} + \varkappa(R_1)} = \frac{1}{\frac{0{,}2777}{72\,000} + 0{,}00125} = 238\,000\text{ s}$$

$$\bar{\tau}_{[\,]s}(R_2) = \frac{1}{\frac{F_1}{W} + \varkappa(R_2)} = \frac{1}{\frac{0{,}2777}{72\,000} + 0{,}005} = 191\,000\text{ s}$$

$$\bar{\tau}_{[\,]s}(R_3) = \frac{1}{\frac{F_1}{W} + \varkappa(R_3)} = \frac{1}{\frac{0{,}2777}{72\,000} + 0{,}01} = 150\,000\text{ s}$$

$$\bar{\tau}_{[\,]s}(R_4) = \frac{1}{\frac{F_1}{W} + \varkappa(R_4)} = \frac{1}{\frac{0{,}2777}{72\,000} + 0{,}6} = 5\,860\text{ s}$$

$$\bar{\tau}_{[\,]s}(R_5) = \frac{1}{\frac{F_1}{W} + (R_5)} = \frac{1}{\frac{0{,}2777}{72\,000} + 0{,}9} = 3\,950\text{ s}$$

g. Valorile timpului de consum al particulelor de pirită de diverse mărimi $\tau^0(R_i)$, luate în calcul, au fost stabilite în lucrări anterioare [19, 21]. Pentru condițiile de lucru din

j. Calculul înălțimii stratului fix duce la valoarea:

$$H_{SFIX} = \frac{W}{A_t\,\rho_v} = \frac{72\,000}{13{,}35\cdot 2300} = 2{,}35\text{ m}$$

k. Calculul înălțimii stratului fluidizat,

$$H_{sf} = \frac{W}{At\cdot\rho_p\cdot(1-\varepsilon_{sf})} = \frac{72\,000}{13{,}35\cdot 4500\cdot(1-0{,}726)} = 4{,}34\text{ m}$$

Deoarece raportul $H_{sf}/D_R = 4{,}34/4{,}12 = 1{,}06$, este apropiat de 1, condiție cerută de stabilitatea hidrodinamică a stratului fluidizat, calculul se consideră terminat.

Notații:

A_t	– aria transversală a reactorului, m²
d_b	– diametrul bulelor, m
d_p	– diametrul particulelor de solid, m
D	– coeficient de difuziune moleculară, m²/s
D_R	– diametrul reactorului, m
F_0, F, $F(R_i)$, $F_0(R_i)$	– debite masice de alimentare cu solide, kg/s
g	– accelerația gravitațională, m/s²
h	– distanța față de distribuitor, m
H_{SFIX}	– înălțimea stratului fix, m
H_{sf}	– înălțimea stratului fluidizat, m

$(K_{bn})_b$, $(K_{ne})_b$ — coeficienţii de schimb de gaz între bule şi nori şi nori şi emulsie s^{-1},

F_1, $F_1(R_i)$ — debitul de ieşire a solidelor, kg/s

M_{AK} — masa moleculară a reactantului A_K, kg/kmol

n — frecvenţa bulelor, s^{-1}

R_n — raza norului, m

R_b — raza bulelor, m

N_0 — numărul de orificii pe unitatea de suprafaţă a distribuitorului

T_S — temperatura în strat, K

u_{br} — viteza de ridicare a bulelor prin strat, raportată la faza de emulsie, m/s

u_f — viteza de fluidizare, m/s

u_{mf} — viteza minimă de fluidizare, m/s

u_b — viteza de ridicare a bulelor prin strat, m/s

u_t — viteza terminală, m/s

W — cantitatea de solide din stratul fluidizat, kg

$W(R_i)$ — cantitatea de solide din strat de mărime R_i, kg

ε_{mf} — porozitatea stratului la începutul fluidizării

ε_{sf} — porozitatea stratului fluidizat

ε_b — porozitatea bulelor

ε_e — porozitatea emulsiei

δ — fracţia de bule din strat

ρ_p — densitatea particulelor de solid, kg/m^3

ρ_v — densitatea în vrac a fazei solide, kg/m^3

η_{AK} — gradul de transformare a reactantului valoros din faza solidă , A_K

$\eta_{AK}(R_i)$ — gradul de transformare a granulelor de mărime R_i

η_{Aj} — gradul de transformare a reactantului A_j

τ — timpul, s

τ° timpul maxim de consum al granulelor de solid, s

$\bar{\tau}$ — timpul mediu de staţionare a solidelor în reactor, s

$\tau^\circ(R_1)$ timpul maxim de consum a granulelor de solid de mărime R_i, s

$\varkappa(R_i)$ — constanta vitezei de elutriere pentru particule de mărime R_{1i}, s^{-1}

ν_{Aj}, ν_{AK} — coeficienţii stoichiometrici ai reactanţilor A_j şi A_K,

λ_{ef} — coeficientul de conductibilitate termică efectivă a stratului fluidizat, w/m.grad

$V[]_a$ — debitul de aer necesar prăjirii, m^3N/h

Bibliografie

1. Davidson J. F., Harrison D., Fluidized Particles, Cambridge University Press, New York, 1963
2. Murray J. D., Chem. Eng. Progr. Symp, 8eries, **62**, 1966, p. 71
3. Rowe P. N., Partridge B. A., Chem. Eng. Sci., **18**, 1963, p. 511
4. Rowe P. N., Chem. Eng. Sci., **19**, 1964, p. 974
5. Rowe P. N.. Partridge B. A., Trans. Inst. Chem. Engrs., 1962, June, p. 135
6. Jackson, R. Trans.Inst.Chem. Engrs., **41**, 1963, nr. 1, p. 22
7. Rowe, P. N., Chem.Eng.Progr.Symp.Series, **58**, nr. 38, 1962, p. 42
8. Stewart, P. S. B., Trans. Inst. Chem. Engrs., **46**, nr. 2, 1968, p. 560
9. Pyle, D. L., Harrison D., Chem. Eng. Sci., **22**, nr. 9, 1967, p. 1199
10. Kunii, D., Levenspiel O., Fluidization Engineering, John Wiley &., Sons, Inc. New York, 1969
11. Kunii, D. Levenspiel O. Ind.Eng.Chem.Fund., **7**, nr. 3, 1968 p. 446
12. Kato, K., Wen C. Y., Chem.Eng.Sci., **24**, 1969, p. 1351
13. Yoshida, K., Wen C. Y., — Chem.Eng.Sci., **25**, 1970, p. 1395
14. Yates G. J., The Chem. Engineer, nr. 303, 1975, p. 671
15. Yagi, S., Kunii, D., Chem.Eng.Sci., **16**, nr. 3—4, 1961, p. 364, 370, 372
16. Yagi, S., Kunii, D., Fifth International Symposium on Combustion, Reinhold, New York, 1955, p. 231
17. Levenspiel, O., Tehnica reacţiilor în ingineria chimică, Ed. tehnică Bucureşti, 1967
18. Calistru, C., Balasanian, I., Grigoriu, I., Buletinul I.P. Iaşi, tom XIX, fasc, 1—2 chimie, 1973, p. 85
19. Grigoriu, I., Calistru C., Metalurgia, **26**, nr. 8, 1974, p. 532
20. Grigoriu, I., Balasanian, I., Matei, Fl., Rev. Chim. **25**, nr. 10, 1974, p. 797
21. Grigoriu, I., Calistru, C., Rev. Chim., **26**, nr. 2, 1975, p. 116
22. Grigoriu, I., Calistru, C., Balasanian I., Rev. Chim., **26**, nr. 4, 1975, p. 294
23. Ternovskaia, A. N. Korenberg Ia. G. O jig sernovo kolcedana v kipiaşcem sloe, Izd. Himia, Moskva 1971, p.67

ION GRIGORIU şi ION BALASANIAN

Institutul Politehnic Iaşi

Facultatea de Chimie şi Inginerie Chimică

Realizări în unităţile industriei chimice

La Combinatul de fire şi fibre sintetice din Săvineşti, începutul anului 1977 a fost marcat şi de un eveniment de primă importanţă pentru dezvoltarea producţiei — mărirea capacităţii de fabricare a firelor tip melana. Aici s-a aliniat la startul producţiei, cu 4 luni mai devreme, o nouă instalaţie care va furniza anual industriei uşoare circa 1500 t fire polinitrilacrilice. Este demn de menţionat, de asemenea, faptul că o parte însemnată din utilajele şi aparatele ce compun instalaţia sînt concepute şi realizate în întreprinderi de specialitate din ţara noastră.

★

La Combinatul de fire şi fibre sintetice-Săvineşti au fost realizate suplimentar în primele zile din acest an însemnate cantităţi de produse, în condiţiile în care fiecare chimist acţionează pentru traducerea în viaţă a iniţiativei muncitoreşti „Să lucrăm o zi pe lună cu acrilonitril economisit". Aceasta înseamnă că, practic aproape întreaga producţie propusă a se realiza peste plan în 1977 se va obţine pe seama economisirii materiilor prime şi materialelor. Preocuparea chimiştilor de la Săvineşti, pentru realizarea încă din primele zile ale anului acestuia a unor însemnate sporuri de producţie este dublată şi de eforturile menite să finalizeze lucrările la o instalaţie de concepţie proprie, care va face posibil ca începînd din 1977 să fie recuperate şi readuse în circuitul productiv tot ceea ce pînă acum se numeau deşeuri.

cronică

Al VII-lea Congres internațional de derivați tensioactivi, Moscova, 1976

În perioada 12—18 septembrie 1976 a avut loc la Moscova cel de-al VII-lea Congres internațional de derivați tensioactivi organizat de Comitetul internațional de derivați tensioactivi.

La congres au participat peste 2000 de delegați din 23 de țări care au prezentat peste 200 lucrări. Toate lucrările acceptate la congres vor fi tipărite în cursul anului 1977.

În cadrul acestui congres s-au prezentat lucrări deosebit de valoroase din domeniul agenților de suprafață, care au tratat în egală măsură probleme teoretice privind a chimia-fizică agenților de suprafață, tehnologii moderne de fabricație, aplicații ale agenților de suprafață în diverse domenii de activitate cît și metode noi de analiză și evaluare.

Lucrările congresului s-au desfășurat pe patru secții și grupe și anume:

A. Chimia agenților de suprafață: terminologie; constituție și proprietăți; sinteze, fabricație; metode de analiză.

B. Chimia fizică a agenților de suprafață: principii fundamentale și forțe moleculare; adsorbție, straturi mono- și plurimoleculare; fenomene interfaciale; coeziune și adeziune; proprietățile soluțiilor agenților de suprafață; structuri micelare în soluțiile de agenți de suprafață; instabilitatea interfețelor departe de echilibru.

C. Aplicații ale agenților de suprafață: metode practice de testare; aplicații în industria de detergenți; aplicații în industria textilă, industria de pielărie și hîrtie; aplicații în agricultură, medicină, biologie, farmacie, cosmetică, industria alimentară; aplicații în industria de construcții, industria metalurgică, flotație; aplicații în producția de materiale plastice și adezivi; aplicarea agenților de suprafață în industria de petrol.

În ședințele plenare s-au prezentat lucrări de larg interes general care au arătat orientările cercetărilor realizate în ultimii ani, în probleme majore legate de întregul context al dezvoltărilor industriale, punîndu-se accent pe probleme de ecologie (noile formulări de detergenți), pe procedee tehnologice cu eficiențe economice crescute și pe lărgirea domeniilor de aplicare ale agenților de suprafață.

Se menționează în continuare cîteva dintre lucrările de interes general prezentate:

Mecanismul acțiunii agenților de suprafață în cazul diferitelor interfețe, prof. Șeinkin E.D., U.R.S.S.;

Studiul soluțiilor apoase de agenți de spălare prin măsurarea directă a adsorbției, tensiunii superficiale, prof. Sasaki, Japonia.

Probleme rezolvate și nerezolvate în ecologia produselor de spălare și întreținere, dr. Berth, R.F. Germania. Noi aplicații a procesului de sulfonare cu SO_3, A. Davidsohn, R. Del Vecchio, Italia.

În continuare se prezintă unele dintre comunicările care prezintă interes sub aspectul preocupărilor existente în acest domeniu în țara noastră.

Influența oxidului de propilenă asupra valorii HLB a agenților de spălare neionici, W. Jequier, Franța.

Valoarea HLB a agenților de spălare neionici conținînd oxid de propilenă depinde de modul de fixare și de cantitatea oxidului de propilenă în moleculă. S-au prezentat relații pentru calculul HLB.

Sinteza agenților de suprafață amfoteri pe bază de hidroxiacizi aromatici, T. M. Mahmudov, K. H. Hidoiatov, A. S. Hachimov, U.R.S.S.

S-au sintetizat noi agenți de suprafață amfoteri prin policondensarea simultană a alchilfenolului cu formaldehidă, uree și monoetanolamină. Produșii au fost încercați în recuperările de țiței.

Determinarea raportului de izomeri orto/para în cazul acizilor dodecilbenzensulfonici, L. Papp. I. Etbeș, și alții, R.P. Ungară.

Raportul de izomeri orto/para în cazul acizilor dodecilbenzensulfonici a fost determinat cu ajutorul RMN și cromatografiei de gaz. S-a studiat și efectul distribuției izomerilor asupra proprietăților de utilizare a produselor.

Sinteza unor noi agenți de suprafață cationici pe bază de clorometilalchil tioeteri, J. Broniarz, J. Szymanowschi și alții, R.P. Polonă.

S-au preparat noi agenți de suprafață catiotici cu grupe alchiltiometilen prin reacția alchiltiometil clorurilor cu diferite amine, iar alchiltiometil clorurile cu alchil C_6—C_{14} s-au sintetizat din tioalcool cu formaldehidă și acid clorhidric.

Sinteza unor noi agenți de suprafață — săruri ale esterilor acizilor carboxilici, G. S. Goldin, K. O. Averbach, T. A. Muzîcenco și alții, U.R.S.S.

Sărurile esterilor acizilor sulfocarboxilici cu proprietăți de suprafață s-au sintetizat prin reacția esterilor acizilor acrilici, metacrilici, maleic cu bisulfiți ai metalelor alcaline.

Noi catalizatori pentru oxietilare, B. Weibull, Suedia.

S-au studiat noi catalizatori pentru polietoxilare în vederea obținerii de produși cu distribuție mai îngustă. Cei mai eficienței catalizatori au fost percloratii de magneziu și zinc.

Obținerea agenților de suprafață neionici de tip organofosforici, E. Perka, R.P. Polonă.

Lucrarea a prezentat sinteza agenților de suprafață neionici prin polietoxilarea sau propoxilarea alchilfosfaților (obținuți din alcooli sau alchilfenoli și pentaoxid de fosfor).

Sinteza alcoolilor prin telomerizare, A. G. Șostenko, P. A. Zagoreț și alții, U.R.S.S.

Alcoolii grași superiori au fost sintetizați prin telomerizare sub influența radiațiilor gama produse de Co^{60}, a etilenei cu metanol, etanol, propanol și alți alcooli primari. Alcoolii izolați s-au sulfatat cu SO_3.

Utilizarea 2-etilhexilsulfatului de sodiu drept component hidrofil în fabricarea săpunurilor și detergenților, R. Stoica, L. Goliat, P. Ionescu, St. Anastasiu, R.S. România.

Studiul efectelor sinergetice între agenții de spălare anionici folosiți în procesele de spălare a permis obținerea de noi tipuri de săpunuri și detergenți de tip alchilsulfați avînd drept componentă hidrofilă 2-etil-hexilsulfatul de sodiu. S-au prezentat condițiile de lucru și evaluarea produșilor obținuți.

Comportarea în procesul de spălare a sistemului octadecil-sulfat de sodiu, 2-etilhexilsulfatul de sodiu, S. Anastasiu, A. Ștefănescu, R.S. România.

S-au prezentat studiile privind comportarea sistemului octadecilsulfat-2-etilhexilsulfat de sodiu (agenți de suprafață cu balanță HLB mult diferențiată) în procesele de spălare, în prezența și absența electroliților, insistîndu-se asupra efectelor sinergetice și anergetice.

Acțiunea agenților de suprafață amfoteri în procesele de vopsire a lînei cu coloranți reactivi, J. Cegarra, A. Riva, J. Ribé, L. Aizpurua, Spania.

S-a studiat comportarea unei serii de agenți de suprafață asupra stadiului de agregare a colorantului și asupra sorbției și reactivității colorantului asupra lînei.

Unele aspecte privind fizico-chimia iodoforilor, S. Anastasiu, R. Stoica, C. Popa, L. Dumitru, R.S. România

S-au prezentat rezultatele studiilor efectuate în vederea elucidării modului de reținere a iodului de către agentul de suprafață neionic, în compozițiile dezinfectante de tip „Iodofori" și anume: a „iodului activ" sub formă de complecși de transfer de sarcină și a „iodului inactiv" sub formă de combinații coordinative de tip hidroxizi de polioxoniu.

Proprietățile unor sisteme micelare utilizate la recuperarea terțiară a țițeiului, P. Somasundaran, H. S. Hanaa, S.U.A.

S-au studiat retenția și adsorbția, desorbția unor sisteme micelare pe bază de agenți de suprafață anionici sau cationici pe minerale tip carbonat ($CaCO_3$, $MgCO_3$), cele mai uzual întîlnite în natură (roci rezervoare).

Contribuții privind săpunurile metalice condiționate ca lubrifianți pentru trefilarea uscată a oțelurilor, R. Iordănescu, S. Pavel, M. Zaharia, R.S. România.

Lucrările efectuate în acest domeniu au presupus stabilirea unor criterii de eva-

luare în laborator a lubrifianților pe baza variațiilor de viscozitate și fluiditate funcție de temperatură și presiune.

Cercetare privind soluțiile neapoase ale săpunurilor de mangan, L. Mureșan, R.S. România.

S-au studiat proprietățile fizice ale săpunurilor de mangan în soluții neapoase, rezultatele obținute fiind explicate conform teoriei micelare. S-a stabilit grafic punctul lui Kraft și concentrația critică micelară.

Biodegradabilitatea unor agenți de suprafață cationici, F. Masuda, S. Machida, M. Kanno, Japonia.

S-a studiat biodegradabilitatea agenților de suprafață cationici tip clorură de alchiltrimetil-, dialchildimetil-, și alchilbenzildimetilamoniu, în condiții aerobe stabilindu-se că sărurile cuaternare monoalchilate sînt biodegradabile cu excepția octadecil homologului. Dintre sărurile dialchilate (mai puțin biodegradabile) cele dodecil și tetradecil prezintă un grad mai mare de biodegradabilitate.

Metode moderne de analiză aplicate la agenții de suprafață polietoxilați, H. J. Vonk, L. de Bret, W.G.B. Huysmans și alții, Olanda.

Lucrarea a prezentat aplicarea metodelor cromatografice a solvolizei selective și spectroscopiei RMN pentru caracterizarea produselor tehnice polietoxilate și a copolimerilor etilenoxizi/propilenoxizi.

Titrarea potențiometrică a agenților de suprafață ionici, D. Anghel, N. Ciocan, G. Popescu, R.S. România.

S-a prezentat obținerea și evaluarea analitică a unui electrod cu membrană lichidă sensibil la agenți de suprafață. S-au analizat agenții de suprafață anionici cu cationici și invers, în domeniul de $pH = 1—10$, în prezența și absența alcoolilor.

Metode spectrofotometrice și analiză cromatografică pe strat subțire pentru determinarea agenților de suprafață de tip alchil aril sulfonați. E. I. Vardioani, N. V. Veselovskaia și alții, U.R.S.S.

Determinarea cantitativă a toluensulfonaților și dodecil-benzensulfonaților în soluții apoase s-a realizat prin separarea componenților prin cromatografie pe strat subțire urmată de analiza spectrofotometrică în UV ($\lambda = 225$ nm).

Sinteza și proprietățile unor agenți de suprafață cu heteroatomi, H. Reinheckel, R.D. Germană.

Se prezintă căile pentru sinteza unor agenți de suprafață cu heteroatomi, ca, amidele acizilor alcanfosforici, trialchilfosfinoxizi, sililalcansulfonați, agenți de suprafață poli-, respectiv perfluorurați, comparîndu-se proprietățile acestor compuși.

Adsorbția unor agenți de suprafață anionici pe schimbători de ioni-polimerici macroporoși, M. Olteanu, C. Mîndru, R.S. România.

S-au studiat izotermele de adsorbție în vederea stabilirii mecanismului interacțiunii dintre agenții de suprafață anionici și schimbătorii de ioni anionici macroporoși (obținuți din copolimerizarea stirenului cu divinilbenzen).

Caracterizarea termodinamică a interfeței solid-lichid, J. Briant, D. Belot, Franța.

La Institutul francez de petrol s-au făcut studii asupra interfețelor solid-lichid în cazul udării totale. S-au făcut experiențe cu diferite hidrocarburi, esteri în soluții, pudre, calculîndu-se pentru multe sisteme variația entalpiilor libere și energiei interne.

Majoritatea lucrărilor prezentate au dat naștere la discuții interesante, discuții care vor fi de asemenea publicate în lucrările congresului.

RODICA STOICA

▲ ▲ ▲

Cel de al VIII-lea Congres mondial de prevenire a accidentelor de muncă și a bolilor profesionale 17-21 mai 1977, București

Sub înaltul patronaj al tovarășului Nicolae Ceaușescu, Președintele Republicii Socialiste România, va avea loc la București, în perioada 17—21 mai 1977, cel de al VIII-lea Congres mondial de prevenire a accidentelor de muncă și a bolilor profesionale.

Congresul va fi organizat de către Ministerul Muncii din România în colaborare cu Asociația Internațională pentru Securitate Socială și cu concursul Biroului Internațional al Muncii de la Geneva.

Manifestare internațională de o deosebită importanță, congresul va constitui un fericit prilej de informare și documentare a tuturor specialiștilor cu preocupări în domeniul prevenirii accidentelor de muncă și a îmbolnăvirilor profesionale, care activează în ministere, centrale și întreprinderi industriale, institute de cercetare, proiectare și de învățămînt superior tehnic și medical.

Prin tematica pe care și-o propune să o abordeze, congresul va oferi, în același timp, posibilitatea efectuării unui larg schimb de experiență între cadrele de specialitate din țara noastră și cele din străinătate, care vor participa la lucrări.

Lucrările congresului se vor referi la teme variate, ca, de exemplu:

— noi orientări și tendințe în crearea unui climat adecvat de muncă;

— rolul instituțiilor de securitate socială în domeniul activității privind prevenirea accidentelor de muncă și a bolilor profesionale;

— cercetări și realizări recente în domeniul prevenirii și luptei contra riscurilor profesionale;

— metodologia de evaluare a caracteristicilor ergonomice și de securitate a mijloacelor de producție (instalații, mașini-unelte etc.);

— organizarea activității privind prevenirea accidentelor de muncă și a bolilor profesionale, în întreprinderile mici și mijlocii;

— formarea și informarea muncitorilor în domeniul prevenirii riscurilor profesionale.

Informații suplimentare se pot obține de la:

Comitetul Național de Organizare al celui de al VIII-lea Congres mondial de prevenire a accidentelor de muncă și a bolilor profesionale, București IV, str. Scaune nr. 1—3, telefon: 16.00.74 sau 16.66.17.

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Rolul industriei chimice în economia mondială

Dintr-un studiu recent publicat de revista americană Fortune cu privire la evoluția economiei mondiale, rezultă că în deceniul 1965—1975, pe plan mondial, cel mai mare indice de creștere a producției, dintre toate ramurile industriale, l-a cunoscut industria chimică, datorită rolului tot mai important pe care îl deține atît în dezvoltarea tuturor celorlalte ramuri ale industriei și transporturilor, cît și în dezvoltarea agriculturii.

Considerînd nivelul producției mondiale a anului 1965 = 100, volumul producției mondiale al principalelor ramuri de producție în anul 1975 a fost următorul: industria chimică, 208; industria energiei electrice, 205; industria metalurgică, 186; industria extracției țițeiului, 182; industria alimentară, 155; industria prelucrării lemnului, 147; industria textilă, 142; industria hîrtiei și poligrafică, 135; industria extracției cărbunelui, 96.

Indicii de creștere menționați, reprezentînd media mondială, sînt foarte diferiți pe zone geografice. Dacă se ia nivelul producției industriale din anul 1965 = 100 creșterea în perioada 1970—1975 a fost următoarea:

	1970	1975
Uniunea Sovietică și celelalte țări socialiste din Europa	172	237
Țările capitaliste vest-europene	135	152
S.U.A. și Canada	122	130
Asia	172	214
Țările Americii Latine și celelalte țări	135	192

Din examinarea cifrelor rezultate rezultă în mod evident că în deceniul 1965—1975 țările socialiste au cunoscut un indice de creștere a producției de aproape două ori mai mare decît S.U.A. și Canada. Acest fenomen a schimbat substanțial ponderea producției țărilor socialiste în producția industrială mondială, astfel că în anul 1975 producția țărilor socialiste din Europa a reprezentat 34% din producția industrială mondială, locul doi fiind ocupat de S.U.A. și Canada, cu 25%. Locul trei este ocupat de țările capitaliste vest-europene, a căror producție industrială reprezintă 23% din producția industrială mondială, iar locul al patrulea de către Asia, a cărei producție industrială reprezintă 10% din cea mondială. Locul al cincilea, a cărui pondere este de numai 8%, îl ocupă țările Americii Latine și celelalte țări.

Tendințe de reducere a consumului de energie în industria chimică

Dintr-un studiu referitor la evoluția și structura consumului de energie din industria chimică a țărilor membre în Piața Comună se constată tendința de reducere a consumului de energie în industria chimică în anul 1975, în raport cu 1974, cu 15%.

Structura consumului de energie, exprimată în mii tone combustibil convențional pe tipuri este redată în tabelul 1.

Pe ansamblul țărilor membre în Piața comună consumul de cărbuni pentru industria chimică a scăzut de la 5 654 mii t combustibil convențional în 1974 la 5 135 mii t în 1975, cel de combustibil lichid de la 30 253 mii t combustibil convențional în 1974 la 26 702 mii t în 1975, cel de gaze de la 19 134 mii t combustibil convențional în 1974 la 18 375 mii t în 1975, iar cel de energie electrică de la 24 491 mii t combustibil convențional la 21 821 mii t.

Dinamica consumului de energie electrică în perioada 1970—1975 și prevederile de consum pînă în anul 1980 în industria chimică din țările Pieței comune, experimată în mil. kWh, defalcată pe sursă proprie și sursă din afara industriei chimice, este redată în tabelul 2.

Din examinarea tabelului 2 rezultă o tendință mai mare de creștere a consumului de energie din resurse proprii decît din surse exterioare, datorită faptului că realizarea energiei electrice pe platformele industriei chimice se poate face în condiții mai avantajoase decît în situația în care se recurge la achiziționarea ei din surse exterioare; în primul rînd, se elimină cheltuielile generate de pierderile de energie la transport, iar la acestea se adaugă și posibilitățile pe care le oferă industria chimică în privința valorificării căldurii reziduale sau a unor subproduse.

Tabelul 1

Țara	Energia	1974	1975
Belgia	cărbuni	3	10
	hidrocarburi lichide	762	450
	gaze	1613	1690
	energie electrică	1997	1558
	total	4375	3708
R. F. Germania	cărbuni	3989	3620
	hidrocarburi lichide	5223	4530
	gaze	5065	4150
	energie electrică	8912	7590
	total	23189	19890
Franța	cărbuni	798	720
	hidrocarburi lichide	5252	4572
	gaze	2021	2385
	energie electrică	4546	4075
	total	12617	11750
Italia	cărbuni	150	150
	hidrocarburi lichide	13600	12100
	gaze	3100	2850
	energie electrică	1190	1300
	total	18040	16400
Olanda	cărbuni	10	35
	hidrocarburi lichide	150	150
	gaze	4300	4500
	energie electrică	2300	2200
	total	6760	6885
Anglia	cărbuni	704	600
	hidrocarburi lichide	5270	4900
	gaze	3035	2800
	energie electrică	5546	5100
	total	14555	13400

Tabelul 2

		1970	1974	1975	1980
Belgia	din afară	4478	6052	4720	5000
	sursă proprie	497	1502	1165	1670
R. F. Germania	din afară	20688	27007	23000	27700
	sursă proprie	14503	17345	14600	16000
Franța	din afară	11682	13637	12219	16025
	sursă proprie	3456	4908	4245	5885
Italia	din afară	3700	3360	3700	3700
	sursă proprie	11700	14200	11900	15600
Olanda	din afară	5358	7000	6600	7800
	sursă proprie	2006	2700	3000	3300
Anglia	din afară	13086	13708	12690	15070
	sursă proprie	4835	5429	4910	6660

Tabelul 3

		1970	1974	1975	1980
Belgia	producție chimică	100	141,9	115	161,0
	consum energetic	100	130,1	99,4	122,4
R. F. Germania	producție chimică	100	130,5	114,5	144,4
	consum energetic	100	115,9	99,4	122,4
Franța	producție chimică	100	135,8	116,0	138
	consum energetic	100	120,0	111,8	130,3
Italia	producția chimică	100	128,3	117,9	162,4
	consum energetic	100	122,9	111,7	137,0
Olanda	producția chimică	100	138,9	120,0	152,0
	consum energetic	100	103,3	105,2	121,9
Anglia	producție chimică	100	127,7	115,6	157,0
	consum energetic	100	115,5	104,6	128,2

Pentru a se putea da o imagine mai clară asupra tendinței de reducere a consumului de energie în industria chimică din țările care fac parte din Piața comună, în tabelul 3 se indică, luînd ca bază anul 1970 = 100, atît pentru volumul producției industriei chimice, cît și pentru consumul de energie aferent acestei producții, dinamica acestora în perioada 1970—1980.

Din examinarea cifrelor date rezultă o tendință de reducere a consumului de energie în industria chimică, indicii de creștere a producției fiind mult mai mari decît cei de creștere a consumului de energie.

Direcțiile de cercetare în industria de medicamente

Numeroase centre de cercetări profilate pe obținerea unor noi medicamente și-au axat în ultimii ani activitatea de cercetare pe obținerea unor substanțe biologic active cu ajutorul culturilor de țesuturi. Această tehnică este larg folosită în fază experimentală, atît în laboratoarele universităților, cît și în cele de cercetări aparținînd industriei de medicamente, dar în fază industrială nu este încă utilizată. Unii experți estimează însă că pînă la sfîrșitul acestui deceniu tehnica culturilor de țesuturi va fi aplicată pe scară industrială.

Ideea folosirii culturilor de țesuturi în obținerea de produse biologic active a pornit de la faptul că celulele plantelor ce produc astfel de produse pot fi supuse unei extracții ele singure, și nu întreaga plantă.

Cercetările efectuate în ultimii ani la Frankfurt, R. F. Germania, de către grupul Laves Chemie au dus la concluzia că culturile de țesuturi pot fi utilizate la obținerea polizaharidelor, a glicoxizilor, a aminoacizilor, proteinelor, enzimelor, steroizilor, terpenelor, alcaloizilor și flavonoidelor. Aceste produse pot fi utilizate la fabricarea de antibiotice, vitamine, hormoni, agenți coloranți pentru alimente, insecticide, agenți antimicrobieni și antivirali, emulgatori, parfumuri etc.

De asemenea se afirmă că, prin folosirea culturilor de țesuturi se pot obține mai ușor alimente și materii prime industriale. Această tehnică își va găsi aplicații în agricultură și horticultură, în obținerea unor noi specii de plante și a unei producții mai omogene. Întrucît, pentru moment, tehnica culturilor de țesuturi este costisitoare, datorită consumului mare de energie necesară amestecării, aerării și încălzirii, primele aplicații industriale nu se întrevăd decît în industria de medicamente. În acest sens trebuie menționate cercetările efectuate în R. F. Germania într-un fermentator cu o capacitate de 500 l pentru obținerea alcaloizilor. Astfel, digoxina un alcaloid valoros în maladiile cardiace, este obținută la Institutul de biologie farmaceutică al Universității din Tubingen din culturi de celule de *Digitalis Lanata*. Întrucît împreună cu digoxina se obține și digitoxina, care este mai toxică, cercetătorii experimentează transformarea acesteia în digoxină pe cale enzimatică. Enzimele necesare acestei treceri se realizează tot prin culturi de țesuturi.

La Universitatea din Minnesota — S.U.A. s-au făcut de asemenea ample cercetări pentru utilizarea culturilor de țesuturi în scopuri productive. În acest sens, s-au pus la punct tehnici de lucru pentru obținerea ergotoxinei, a diosgeninei, a triteptenelor și a algenelor. De asemenea, s-au folosit celule de *Hymocarpus anthelmintica* — un arbore care crește în Asia de Sud, pentru obținerea de acizi grași, respectiv acidul palmitic și linolenic. Cu prilejul acestor cercetări s-a constatat că proporția de acizi grași saturați liniari crește odată cu vîrsta culturii, în timp ce proporția de acizi grași liniari nesaturați scade.

În Japonia, prin tehnica culturilor de țesuturi s-au obținut glutamină, 5-fosfodiesterază, un alcaloid antitumoral — camptotecina, inhibitori ai infecțiilor virale ale plantelor etc. La Universitatea din Freiburg, R. F. Germania, se studiază pe culturi de țesuturi de soia procesul de formare a enzimelor. De asemenea se studiază o metodă economică de producere a flavonoizilor și, eventual, a izoflavonoizilor, care pot fi utilizați în sinteza unor pigmenți.

În Anglia, la Universitatea din Nottingham, se fac cercetări pentru obținerea prin tehnica culturilor de țesuturi noi hibrizi. În acest scop se izolează celule din plante diferite care sînt cultivate împreună, în vederea obținerii unor hibrizi noi, care după ce trec de faza de creștere critică pot fi cultivate în condiții normale.

În Japonia se experimentează pe un fermentator de 1000 l culturi de țesuturi din tutun, în vederea obținerii unor sorturi cu un conținut foarte redus de nicotină.

Culturile de țesuturi de animale au început și ele să constituie o preocupare a cercetătorilor. Astfel, la Institutul Battelle din Frankfurt se studiază realizarea unor culturi de țesuturi de pancreas, pe fibre, pentru obținerea insulinei, procedeu care se apreciază că va fi în scurt timp industrializat.

• tehnico-științifice

Tehnologii noi

În ultimul timp, pentru **reducerea emisiunilor de clorură de vinil monomer** s-a experimentat cu rezultate satisfăcătoare o serie de procedee noi, care se oferă spre concesionare. Printre acestea se menționează un procedeu de absorbție a monomerului pe cărbune activ, pus la punct de compania Tenneco Chemicals din S.U.A. și un procedeu de stripare cu vapori, pus la punct de Compania Goodrich, pentru eliminarea monomerului din suspensiile de polimer. Compania Monsanto oferă licență pentru curățarea reactoarelor de polimerizare, iar Compania Lonza din Elveția un procedeu care previne lipirea suspensiilor de polimer pe pereții reactorului de polimerizare. Alte companii specializate în fabricarea de aparatură de măsură și control oferă aparate de măsură care indică cantitatea de clorură de vinil în aer.

Procedeul Tenneco asigură o emisiune de monomer în aer din absorberul final de sub 4 p.p.m., valoare ce se află sub limita maximă admisă în S.U.A. (10 p.p.m.).

Instalația industrială pe care s-au obținut aceste rezultate funcționează de la începutul anului 1975, perioadă în care cărbunele activ a fost supus la peste 1 300 cicluri de absorbție și regenerare. După o perioadă de 10 luni de exploatare, cărbunele activ din absorber a avut o capacitate de absorbție a monomerului de 90% din cea inițială.

Monomerul recuperat este reintrodus în circuitul de fabricare, iar pentru gazele reziduale care nu mai pot fi valorificate se folosește un procedeu de distrugere a monomerului prin ozonoliză. Procedeul Tenneco a fost concesionat la șase companii din Suedia, Italia, Japonia și S.U.A.

★

Pentru **fabricarea oxamidei, cianformamidei sau cianogenului** compania vest-germană Hoechst a pus la punct un nou procedeu de oxidare directă a acidului cianhidric. Oxamida prezintă interes ca produs intermediar în sinteza organică, ca agent de stabilizare sau ca îngrășământ, cianformamida, ca produs intermediar iar cianogenul, ca fumigant sau ca produs intermediar. Noul procedeu constă din înlocuirea apei ca mediu de reacție cu o soluție apoasă de acid acetic sau de acetonitril, această modificare mărind viteza de reacție de peste 3 000 de ori. Noul procedeu decurge la presiunea atmosferică și constă din introducerea acidului cianhidric cu un mic exces de oxigen pe la baza unui reactor conținînd o soluție de azotat de cupru. Dacă se urmărește obținerea oxamidei sau a cianformamidei, soluția apoasă de azotat de cupru conține acid acetic, în timp ce în cazul în care se urmărește obținerea cianogenului, acidul acetic este înlocuit de acetonitril. Reacția de oxidare în cazul formării oxamidei decurge cu o selectivitate de 99—99,5%, într-o soluție de acid acetic de 80%. Oxamida se formează continuu și precipită sub formă de cristale. Șlamul este evacuat pe la baza reactorului și este separat prin centrifugare de soluția de catalizator, care este recuperată și reintrodusă în circuit. După spălare și uscare, oxamida are un conținut de peste 99% și un conținut de cupru de 0,02—0,05%. Odată cu oxamida se formează 0,3% bioxid de carbon și 0,1% cianogen. Gazele reziduale, conținînd și un exces de oxigen, pot fi trimise la combustie. Dacă reacția decurge la peste 63°C se formează oxamidă, iar sub această temperatură, cianoformamidă, cu un randament de 80%. La temperaturi între 65 și 70°C, folosind ca mediu de reacție o soluție de 90—95% acetonitril, se formează cianogen, cu un randament de peste 90%. În cazul formării cianogenului acesta se separă prin distilare extractivă.

★

Compania Japoneză Tokuyama a pus la punct un **nou procedeu pentru fabricarea metilizobutilcetonei** prin condensarea reductivă într-o singură fază a acetonei cu hidrogen. Procedeul a fost experimentat într-o instalație-pilot cu o capacitate de producție de 500 kg/zi. Procedeul propus prezintă mari avantaje în comparație cu procedeele convenționale de obținerea a metilizobutilcetonei, care constau din condensarea aldolică cu catalizator bazic a acetonei la diacetonalcool, urmată de deshidratarea acestuia cu acid la oxid de mesitil și de reducerea catalitică a oxidului de mesitil la metilizobutilcetonă, reacții care au toate randamente scăzute și pentru care instalațiile sînt voluminoase, datorită și numărului mare de faze. Procedeul Tokuyama se bazează pe un nou catalizator bifuncțional, alcătuit din fosfat de zirconiu, pe care este dispersat paladiu în granule cu un diametru de sub 30 Å. Catalizatorul astfel realizat a fost experimentat peste 3000 de ore, dovedind o menținere a conversiei și a selectivității.

Din experiențele făcute a rezultat că, în caz de nevoie, catalizatorul poate fi regenerat cu ușurință. Procedeul constă din trecerea unui amestec de acetonă și hidrogen (la un raport molar de 1 la 0,2—0,4), preîncălzit într-un reactor la presiuni între 20 și 50 at și la temperaturi între 110 și 160°C, în care are loc conversia acetonei, cu un randament de 30—40% pe trecere și cu o selectivitate de peste 95%, la metilizobutilcetonă. Ca subproduse rezultă alcool izopropilic și diizobutilcetonă. Căldura de reacție este preluată și valorificată, iar produsele de reacție sînt răcite în contracurent cu acetona care se preîncălzește. După răcire, masa de reacție este trecută printr-un separator, în care se separă hidrogenul nereacționat. După separarea hidrogenului faza lichidă este trecută printr-o coloană de distilare, din care pe la partea superioară se separă acetona nereacționată, care se reintroduce în reactor, iar pe la baza coloanei, metilizobutilcetona brută, care este purificată. Din întreaga instalație numai reactorul este confecționat din oțel inoxidabil.

★

Compania Japoneză Mitsubishi a elaborat un **nou procedeu pentru fabricarea hexametileniminei** prin hidrogenarea caprolactamei. În acest procedeu de folosește drept catalizator o dispersie de cobalt-reniu în tridecan.

În aceste condiții, selectiviattea și randamentul de conversie al caprolactamei la hexametilenimină depășesc 90%. Procesul de hidrogenare decurge la presiunea de 20 at și 165°C. Produsele rezultate din reacție sînt răcite și apoi trecute printr-un separator gaz-lichid.

Hidrogenul separat este din nou comprimat și reintrodus în circuit, în timp ce faza lichidă este introdusă într-o coloană de distilare, de unde, pe la partea superioară, se separă hexametilenimina brută, iar pe la bază caprolactama nereacționată împreună cu solventul și cu mici cantități de subproduse cu punct de fierbere ridicat. Purificarea hexametileniminei brute are loc într-o coloană de distilare în care se separă apa și impuritățile cu punct de fierbere ridicat. După purificare, hexametilenimina are o puritate de minimum 99%, iar ca impurități n-hexilamină, caprolactamă și apă.

★

Compania Japoneză Teijin a pus la punct un **procedeu simplificat pentru fabricarea trimetilhidrochinonei**, precursor în sinteza vitaminei E. Procedeul convențional pentru fabricarea trimetilhidrochinonei pornește de la 2,3,6-trimetilfenol, pe care îl trece în 2,3,6-trimetilbenzochinonă, care reacționează cu fitolul sau izofitolul.

Noul procedeu folosește ca materie primă, în locul trimetilfenolului, fenolul și metanolul. În prezența oxidului de magneziu drept catalizator, la temperaturi între 400 și 500°C, se formează

2,4,6-trimetilfenol, cu o selectivitate de 95%. În proces ca produse secundare se formează mici cantități de aromatice (toluen și derivați metametilați), precum și urme de 2,3,4,6-tetrametilfenol. Catalizatorul utilizat poate fi regenerat cu ușurință, avînd o durată totală de utilizare de un an.

Din reactor, masa de reacție este introdusă într-o coloană de distilare, din care 2,4,6-trimetilfenolul se separă de reactanții neconsumați care se introduc în circuit și de reziduuri care se evacuează.

Trimetilfenolul este oxidat cu oxigen molecular într-un reactor de o construcție specială, în prezența unui flux de soluții alcaline, la 4-hidroxi-2,4,6-trimetil-2,5-ciclohexadien—1-oxi, care este separată prin distilare cu reciclarea reactanților nereacționați. Produsul astfel purificat este introdus într-un reactor, în care are loc o rearanjare cu formare de trimetilhidrochinonă, la presiuni și temperaturi ridicate, în prezența unor soluții alcaline drept catalizator. Autorii procedeului afirmă că este foarte avantajos din punct de vedere economic.

★

Un foarte interesant **procedeu de fabricare a amoniacului** folosind ca sursă de hidrogen apa mării se cercetează în S.U.A. Hidrogenul se prevede a se obține prin electroliză, iar energia electrică, prin diferența de temperatură dintre suprafață și fundul oceanului. Cercetările efectuate la laboratorul de fizică aplicată al Universității Hopkins permit să se întrevadă că, la nivelul anului 1986, vor fi pus în funcțiune 21 de astfel de instalații, cu o capacitate de producție de 586 000 t/an fiecare, montate pe 21 de vapoare avînd un deplasament de 600 000 t/an fiecare.

În ipoteza realizării acestui proiect, amoniacul se va realiza cu azot din aer, hidrogen din apă și energie din apă.

Rezolvarea unor probleme de coroziune în instalațiile de acid sulfuric

Cea mai mare fabrică de acid sulfuric dată în funcțiune în ultimul timp aplică procedeul Ralph M, Parsons Co. cu dublă conversie — dublă absorbție.

Construcția specială, a schimbătoarelor de căldură folosite pentru reîncălzirea gazelor ce ies de la prima treaptă de absorbție a SO_3, combinată cu utilizarea teflonului ca material de construcție a demisterilor de gaze, au dus la eliminarea totală a problemelor de coroziune care apăruseră la procedeele anterioare cu dublă absorbție. Aceste procedee au fost puse la punct ca urmare a reducerii conținutului de SO_2 în gazele reziduale.

Urmînd unei prime trepte convenționale, în care are loc conversia a 95% din SO_2 în SO_3, dubla conversie asigură îndepărtarea SO_3 din fluxul de gaze prin absorbție în H_2SO_4, înaintea unei a doua trepte de conversie, care mărește randamentul total de conversie la 98—99,5%. Din cauză că gazul rezultat din această treaptă intermediară de absorbție este saturat cu vapori de H_2SO_4 și conține și picături de acid, este necesară îndepărtarea acestora, fără ca gazul să se răcească sub punctul de rouă. În acest mod se evită problema coroziunii schimbătoarelor de căldură și a conductelor.

Un nou procedeu de obținere a oxigenului

Prin punerea la punct a unui procedeu îmbunătățit de fabricare a aldehidei acidului 3-fluorosalicilic (3 FSA) via ortofluorofenol (0 — FP) Societatea americană UOP speră să introducă o metodă ieftină de obținere a oxigenului, care poate fi folosită la bordul avioanelor militare.

Compania a încheiat un contract de colaborare cu U.S. Air Force în vederea definitivării procedeului de fabricare a fluoraminei bazată pe aldehida acidului 2-fluorosalicilic (2 FSA), care este capabilă să extragă oxigenul din aer.

Motor cu azot lichid

National Coal Board's Mining Research And Development Establishment a realizat un vehicul experimental cu motor care funcționează cu azot lichid. Se afirmă că acesta poate fi utilizat în minele de cărbune și în industria chimică, deoarece motorul său nu funcționează cu carburanți inflamabili, nu emite gaze toxice și nici scîntei și nu face zgomot.

Materiale anticorosive pentru straturi de protecție

Glass Shield Coatings Ltd. din Anglia a început să comercializeze o nouă gamă de materiale anticorosive pentru straturi de protecție, denumite Glassguard. Acestea sînt amestecuri de vinilesteri, bisfenol, poliesteri cloruraţi și rășini epoxidice modificate, armate cu granule de sticlă sau vată de sticlă. Ele sînt foarte rezistente la majoritatea produselor chimice și industriale, la temperaturi de pînă la 99°C, în condiții de imersare totală.

Un procedeu de recuperare a acidului acetic rezidual

Societatea Hydroscience of Emerson din New Jersey (S.U.A.) a elaborat un procedeu nou de recuperare a acidului acetic din apele reziduale. Metoda folosește un solvent organic cu un coeficient de distribuție foarte ridicat pentru acidul acetic din soluții foarte diluate.

• cooperare-dezvoltare

Societatea braziliană Valefertil va construi la Uberaba, statul Minas Gerais, o linie de acid sulfuric — acid fosforic cu o capacitate anuală de 165 000 t P_2O_5 care va fi prelucrat apoi în fosfat monoamoniacal și superfosfat concentrat. Valoarea estimată a investițiilor este de 240 mil. dolari.

Roca fosfatică va fi adusă de la Tapira și Salitre și va fi transportată, sub formă de șlam, pe o conductă de 128 km.

★

În Irak, la Al Qaim, a început construcția unui mare combinat de îngrășăminte complexe, care va produce anual 1,1 mil. t fizice. Potrivit contractului semnat cu Ministerul Industriei și Minereurilor din Irak, societatea belgiană Sybetra răspunde de realizarea acestui complex.

Fabrica de acid sulfuric, cu o capacitate zilnică de 4 500 t, va lucra după procedeul Parsons și va fi montată de către firma Mechim.

Acidul fosforic concentrat, în cantitate de 400 000 t/an P_2O_5, se va obține după tehnologia Prayon, firma Coppee-Rust răspunzînd cu proiectarea, livrarea de utilaje, construcția și darea ei în funcțiune.

Instalațiile de fluorură de aluminiu și criolită, care vor lucra după procedeul Chemie-Linz, respectiv Alusuisse, sînt montate de societatea elvețiană Alesa.

★

În 1976, în India, la Udaipur, a intrat în funcțiune prima instalație de îmbogățire a minereurilor fosfatice din zăcămintele de la Maton. Aceasta este proiectată să prelucreze zilnic 600 t rocă fosfatică cu un conținut scăzut în P_2O_5, pe care urmează să o concentreze la 34% P_2O_5, făcînd-o astfel utilizabilă la fabricarea acidului fosforic și a superfosfatului concentrat. Investițiile au fost de 90 mil. rupii și au fost realizate de către Engineering Projects Ltd. din India.

★

Întreprinderea Techmashimport din U.R.S.S. a semnat un contract de colaborare, în valoare de 340 mil. franci, cu un consorțiu francez format din societățile: Azote et Produits Chimiques (APC), PEC= Engineering of France și Entreprise Minière et Chimique, privind construirea de instalații pentru fabricarea îngrășămintelor lichide. Acestea, vor fi amplasate pe coastele Mării Baltice și Mării Negre și vor prelucra acid superfosforic ce se va importa din S.U.A., pe baza contractului de schimburi reciproce semnat cu Occidental Chemical Co.

Iordania și Kuweitul vor construi un combinat de îngrășăminte complexe pe bază de fosfați de amoniu, care va costa 30 mil. dolari. Unitatea, care va fi amplasată în Iordania, va utiliza amoniacul fabricat în instalația de la Shuaiba-Kuweit, aparținînd Societății de Stat Kuweit Petro-Chemical Industries.

★

Societatea Monsanto va construi în Belgia, la Anvers, o instalație pentru tratarea apelor reziduale.

Aceasta va prelucra toți efluenții lichizi din unitățile existente, care sînt evaluate la 12 000 m^3/zi, cu posibilitatea de a asigura tratarea și a celor care vor rezulta din fabricile ce se vor realiza în următorii zece ani.

Instalația are la bază tehnologia Monsanto și va intra în funcțiune de 1978.

★

BASF construiește la Ludwigshafen, R. F. Germania, prima instalație din Europa de fabricare a esterului neopentilglicolic al acidului hidroxipivalic, denumit HPN. Se apreciază că fabrica, va avea o capacitate anuală de 1 200 t. Produsul finit se va utiliza la obținerea rășinilor poliesterice de calitate superioară, rezistente la hidroliză, căldură și intemperii.

★

Societatea Dow Chemicals va mări de patru ori producția de bromură de calciu obținută în instalația de la Midland, Michigan S.U.A. Astfel, la sfîrșitul anului 1977 se vor fabrica 27 200 t/an bromură de calciu sub forma de soluție și 5 400 t/an, sub formă granulată.

★

Pe baza unui contract în valoare de 100 000 lire sterline semnat cu Creusot-Loire, Enteprises, divizia de filtrare a societății engleze Doulton Industrial Products va proiecta, construi și livra echipament special de filtrare pentru fabricile de îngrășăminte pe care firma franceză le construiește în Uniunea Sovietică, la Gorlovka și Odessa.

★

În cadrul complexului Botlek din Rotterdam, Societatea Essochem va construi o fabrică de benzen cu o capacitate de 200 000 t/an. Ca materie primă se va utiliza gazolina de piroliză.

Pe aceeași platformă, Esso va monta și o fabrică de etilenă de 360 000 t/an, care va intra în funcțiune în 1978.

O parte din benzenul realizat va fi utilizat la obținerea dodecilbenzenului, un intermediar pentru industria detergenților, dar marea majoritate va fi comercializat.

★

La începutul anului, la Huelva — Spania a început construirea celei de-a cincea instalații de acid fosforic cu o capacitate de 100 000 t/an P_2O_5. În prezent, în cadrul acestui complex se produc anual 400 000 t P_2O_5, fiind astfel cel mai mare producător spaniol de acid fosforic și al doilea mare exportator de produse chimice.

Se prevede că Societatea Fosforico Espanol căreia îi aparține fabrica să realizeze pe aceeași platformă, împreună cu Societatea Derivados del Fluor, o instalație de fluorură de aluminiu cu o capacitate de 15 000 t/an.

★

In cadrul Complexului chimic de la Haifa, (Israel) se va construi o instalație pentru fabricarea anuală a 40 000 t tripolifosfat de sodiu (STPP). Materiile prime necesare se produc în țară. O mare parte din produsul finit se va exporta.

★

În cadrul Institutului pentru gaze naturale de la Baku, Uniunea Sovietică și Republica Democrată Germană studiază în comun posibilitatea obținerii heliului din gaze naturale.

În R.D.G. s-a proiectat și s-a realizat o aparatură specială, caracterizată prin simplitate și economicitate, care urmează a fi montată la Orenburg și cu care se va produce heliul necesar. Cu ajutorul acesteia se vor putea obține și alte componente volatile existente în gazele naturale.

★

China Nationale Technical Import Corp. a semnat un contract de colaborare cu Societatea vest-germană BASF privind construirea unei instalații care va produce anual 50 000 t 2-etil-hexanol. Investițiile sînt apreciate la 23 mil. dolari.

★

În Franța, la St. Auben, a intrat în funcțiune o instalație pentru incinerarea deșeurilor chimice clorurate, construită de divizia petrochimică a Societății Rhône-Poulenc.

Aceasta arde 2 000 kg/h deșeuri clorurate provenite din diverse surse. Clorul pus în libertate este convertit în acid clorhidric 33%. Gazele rezultate nu conțin produse organice, clor sau acid clorhidric.

★

În S.U.A., la Sumterville-Florida, firma Dixie Lime and Stone a construit o instalație-pilot, în valoare de 500 000 dolari, pentru fabricarea carbonatului de calciu precipitat, după tehnologia BASF. Se are în vedere realizarea unei instalații industriale de 60 000 t/an, care să intre în funcțiune la jumătatea anului 1978.

din țările socialiste

R. S. Cehoslovacă

În cursul actualului plan cincinal, producția industriei chimice cehoslovace va spori cu 36—39%. Investițiile se vor concentra, în special, în dezvoltarea capacităților de prelucrare a rafinăriilor, în industria petrochimică, industria de lacuri și vopsele, precum și în producția de aditivi pentru prelucrarea materialelor plastice și a coloranților organici de sinteză.

Pînă în anul 1980, producția de materiale plastice se va dubla, iar cea de fibre sintetice va crește cu 30%, dezvoltîndu-se, în principal, producția de fibre polipropilenice, poliamidice și poliesterice.

Volumul investițiilor ce se vor acorda industriei chimice în perioada 1976—1980 va fi cu 40% mai mare față de cel din perioada 1970—1975. Din valoarea totală a investițiilor, 15% se va cheltui pentru combaterea poluării.

Producția industriei chimice a crescut în perioada 1970—1975 cu un indice mediu anual de 10%. Pentru perioada 1975—1980 se întrevede atingerea unui indice mediu anual de creștere de 8%.

La nivelul anului 1980, producția de acid sulfuric va atinge 1,5 mil. t, față de 1,4 mil. t în 1975, iar cea de amoniac 1 mil. t, față de 900 000 t în 1975. Producția de sodă va spori de la 260 000 t în 1975 la 400 000 t în 1980, iar cea de îngrășăminte chimice de la 1 mil. t elemente nutritive în 1975, la 1,1 mil. t în 1980.

Cea mai spectaculoasă creștere o prezintă industria petrochimică. Astfel, producția de etilenă va spori de la 60 000 t în anul 1975 la 940 000 t în 1980, adică de peste 15 ori. Ca urmare a acestei dezvoltări, producția de materiale plastice și rășini sintetice va spori de la 550 000 t în 1975 la 940 000 t în 1980, iar cea de cauciuc sintetic de la 56 000 t în 1975 la 66 000 t în 1980.

Producția de fibre chimice va crește de la 136 000 t în 1975 (din care 60 000 t fibre sintetice) la 190 000 t în 1980 (din care 110 000 t fibre sintetice). Producția de celuloză va spori în aceeași perioadă, de la 650 000 la 780 000 t, iar cea de hîrtie și cartoane de la 1 070 000 la 1 270 000 t.

Industria petrochimică cehoslovacă este grupată în cadrul a două mari organizații, și anume Chemopetrol, în partea de nord a țării, și Slovchemia, în Slovacia.

Chemopetrolul coordonează activitatea a 11 întreprinderi petrochimice și rafinării, din care cele mai importante sînt amplasate la Litvinov, unde recent s-au pus în funcțiune două instalații de polietilenă de joasă presiune de cîte 80 000 t/an fiecare și o instalație de polipropilenă tot de 80 000 t/an. Materiile prime necesare acestor instalații sînt asigurate de instalațiile de piroliză de la Bohlen, R. D. Germană. Etilena este transportată pe conductă iar propilena pe calea ferată.

La Neratovice a fost pusă în funcțiune o nouă instalație de policlorură de vinil de 100 000 t/an, care se află în curs de atingere a parametrilor.

În cursul actualului plan cincinal, la Litvinov se va construi o nouă instalație de piroliză, cu o capacitate de producție de 450 000 t/an etilenă, 220 000 t/an propilenă și 60 000 t/an butadienă. Instalația va fi realizată în colaborare cu companiile Lummus și Vest-Alpine. Pe aceeași platformă se va pune în funcțiune și o instalație de hidrodezalchilare folosind procedeul Houdry, cu o capacitate de producție de 150 000 t/an. Realizarea acesteia permite obținerea unor noi capacități pentru etilbenzen și stiren, cauciuc butadienstirenic, fenol, precum și pentru caprolactamă și acid tereftalic.

Pe linia valorificării propilenei se întrevăd noi capacități de oxoalcooli, la Litvinov. La nivelul anului 1979 va fi pusă în funcțiune o instalație cu o capacitate de 100 000 t/an oxoalcooli.

Cea de-a doua organizație petrochimică, Slovchemia, a pus în funcțiune la Bratislava o instalație de piroliză cu o capacitate de producție de 200 000 t/an, precum și o instalație de polietilenă de înaltă presiune de 80 000 t/an. În curs de montaj, pe aceeași platformă se mai află o instalație cu o capacitate de producție de 40 000 t/an etilenglicol și 5 000 t/an etilenoxid.

În cursul acestui cincinal producția în Slovchemia va spori cu 46%, în cadrul acestei dezvoltări fiind inclusă și o instalație de fibre polipropilenice, de 50 000 t/an, precum și instalații pentru fabricarea fibrelor poliamidice și poliesterice.

Producția de materiale plastice a grupului Slovchemia va spori de la 75 000 t în 1975 la 109 000 t în 1980, în această dezvoltare fiind inclusă și o instalație de polipropilenă cu o capacitate de producție de 35 000 t/an.

Producția de coloranți organici de sinteză, rășini sintetice, lacuri și vopsele, îngrășăminte chimice, antidăunători, produse anorganice și organice de bază este coordonată de grupul Unichem. Din valoarea producției acestui grup, 25% sînt destinate exportului. În cursul acestui cincinal, întreprinderile aparținînd grupului Unichem vor cunoaște o dezvoltare a producției în medie cu 5% anual.

R. D. Germană

În perioada 1960—1975, producția industriei chimice din R. D. Germană a crescut de peste trei ori. În perioada 1975—1980 volumul producției acestei ramuri va spori cu 44—46%.

În anul 1975, industria chimică din R. D. Germană deținea 660 întreprinderi cu un număr total de 333 760 angajați și cu o valoare a producției de 28 069,8 mil. mărci, care reprezenta 15% din valoarea totală a producției industriale. Din numărul total de angajați, 42,5% sînt femei.

Cea mai mare parte a producției este concentrată în districtul Halle, care asigură 41% din volumul total al producției. Alte regiuni cu o industrie chimică dezvoltată sînt Frankfurt pe Oder (21,1%), Leipzig (10,9%), Dresda (7,4%) și Berlin (3,6%).

Cele mai importante întreprinderi sînt Combinatul Walter Ulbricht de la Leuna, Combinatul de la Bitterfeld, Uzina chimică Buna, Combinatul de agrochimie și produse intermediare de la Halle, Combinatul petrochimic de la Schwedt Uzina de lacuri și coloranți și Uzina de prelucrare a materialelor plastice de la Berlin.

În cadrul acțiunii de cooperare dintre Uniunea Sovietică și R. D. Germană, este de semnalat instalația de polietilenă de înaltă presiune Polymir 50 care s-a construit în anul 1974 la Novopolozk, în U.R.S.S. Procedeul utilizat a fost pus la punct, în colaborare, de către specialiștii din ambele țări, iar proiectele au fost de asemenea realizate în cooperare. Capacitatea de producție a acestei instalații este de 50 000 t/an. O instalație similară s-a construit și la Leuna, iar procedeul a fost vîndut și unei companii vest-germane.

O mare parte din producția industriei chimice din R.D.G este destinată exportului.

Un partener important în exportul de produse chimice îl constituie Franța cu care s-au încheiat contracte de cooperare pe termen lung. Industria chimică din R.D.G exportă și în Belgia, Olanda, Austria, Suedia, R. F. Germania, Italia precum și în Brazilia, Columbia, India, Irak și Siria.

În perioada 1976—1980, se prevede ca productivitatea muncii în industria chimică să crească cu 36%, față de 30—32% cît s-a prevăzut pe total industrie. Această creștere se va realiza prin raționalizarea procedeelor existente, prin dezvoltarea unora mai economice, prin valorificarea superioară a țițeiului în domeniul materialelor plastice, al elastomerilor și al fibrelor sintetice, prin utilizarea mai intensivă a materiilor prime indigene și prin fabricarea de produse microbiologice (proteine) pe scară industrială.

Capacitatea de prelucrare a rafinăriilor va spori de la 17 mil. t în 1975 la 22,5—23 mil. t în 1980, iar ponderea producției de polimeri pe tona de țiței va spori.

Producția de materiale plastice va atinge în anul 1980 910—930 000 t, creșterile cele mai mari fiind prevăzute la polietilenă de înaltă presiune și poliuretan. Producția de fibre sintetice se va mări de la 135 000 t în 1975 la 140 000 t în 1980.

Dintre procedeele proprii care prezintă avantaje economice nete, sînt de menționat procedeul pentru obținerea cauciucului Buna Cis 132 (1,4 cispolibutadienă) (realizat prin polimerizare în soluție) cu proprietăți superioare, un procedeu pentru obținerea conductelor din polietilenă de înaltă pre-

siune, un procedeu pentru realizarea spumelor poliuretanice SYS pur, din care produsul SYS pur SH 4059 este o spumă rigidă folosită în construcții, procedee pentru fabricarea alcoolului polieteric, pentru obținerea auxiliarelor pentru industria textilă și de pielărie pe bază de poliolefine, pentru fabricarea de pesticide, lacuri, vopsele, adezivi, lubrifianți și medicamente.
În R. D. Germană, Institutul de farmacologie și toxicologie al Academiei de medicină din Erfurt, în colaborare cu Institutul academic central de microbiologie și terapie experimentală din Jena și cu Întreprinderea de medicamente din Dresda au realizat un nou medicament pentru combaterea trombozei, denumit Awelysin. Noul produs realizat pe cale microbiologică, permite obținerea streptochinazei care este apoi purificată și condiționată.

R. P. Polonă

La Combinatul petrochimic de la Plock a fost pusă în funcțiune prima instalație de olefine. Cea de-a doua instalație de olefine, care constituie cel mai important obiectiv de investiții în cursul actualului plan cincinal, va fi pusă în funcțiune în anul 1978, pe aceeași platformă, și va avea o capacitate totală de prelucrare de 1 mil. t benzină. Fiecare instalație va produce 300 000 t etilenă. Aceasta este prelucrată mai departe la etilenoxid și etilenglicol (60 000 t/an), polietilenă de înaltă presiune (100 000 t/an). Tot din produsele rezultate de la piroliză se vor produce polistiren, polibutadienă, polipropilenă, policlorură de vinil și oxoalcooli. Instalația de piroliză a fost construită după procedeul Lummus, în colaborare cu firmele japoneze Toyo Engineering și Mitsui, iar instalația de polietilenă de înaltă presiune s-a construit prin procedeul ATO-Chemie, cu concursul firmei franceze Technip.

★

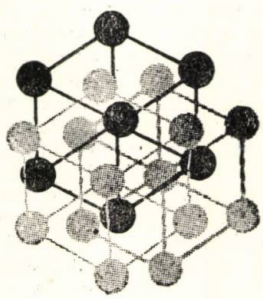
Producția de fibre sintetice a Republicii Populare Polone a crescut în primele șase luni ale anului 1976 cu 21,8%, față de aceeași perioadă a anului precedent, totalizînd 68 400 t. Producția de îngrășăminte, cu 1,8% mai mult decît în 1975, a ajuns la 1,306 mil. t substanță activă, cea de materiale plastice a crescut cu 3,3%, atîngînd 221.200 t, iar cea de acid sulfuric a fost de 1,593 mil. t.

R. P. Ungară

Producția de bauxită a Ungariei a atins în anul 1975 2,89 mil. t, față de 2,75 mil. t în 1974. Producția de aluminiu a atins în anul 1975 70 200 t, față de 69 000 t în 1974. Pentru anul 1980 se prevede o creștere a producției de bauxită cu 7,9%, respectiv o producție de 3,12 mil.t.

R. P. Bulgaria

În R. P. Bulgaria volumul producției industriei chimice va spori în cursul actualului plan cincinal cu 80%, față de o creștere de 48 — 52 %, cît se prevede pentru întreaga producție. La nivelul anului 1980, în R. P. Bulgaria se vor produce 400 000 t materiale plastice, 35 000 t cauciuc sintetic, 115 000 t fibre chimice. Pentru anul 1976, creșterea producției industriei chimice va fi de 13,4%, față de 9,2% cît este prevăzut pentru întreaga industrie.



CHIMIE FIZICĂ, CINETICĂ, CATALIZĂ

Cercetări cu privire la capacitatea de legare a polivinilpirolidonei de bisazocoloranți. 4. Comunicare cu privire la relațiile între asocierea coloidală, stabilitatea fizică și toxicitatea acută a bisazocoloranților în soluții injectabile. Pornind de la observația că soluțiile de polivinilpirolidonă măresc stabilitatea soluțiilor injectabile care conțin bisazocolorant, s-a cercetat interacțiunea acestor două substanțe. S-a stabilit că se formează între ele un complex în concordanță cu izoterma de adsorbție Langmuir-Klotz. Constantele de legare a coloranților variază în limite largi, mărimea lor depinzînd de tendința de asociere a colorantului. Gradul de legare crește cu creșterea conținutului de electrolit din soluție.

Thoma, K. și Steinbach, D., Pharm,. Ind. **38**, nr. 9, sept. 1976, p. 841—844.

Fotoliza formaldehidei în prezență de oxid de azot. A fost studiată fotoliza formaldehidei în prezență și în absență de NO, la temperaturi variind între cea normală și 300°C. La fotoliza formaldehidei ca atare, vitezele de formare de CO și H_2 cresc mult cu temperatura; la adăugare de NO, vitezele variază cu creșterea conținutului de NO; Vitezele-limită nu sînt influențate însă de temperatură, spre deosebire de cazul fotolizei numai a formaldehidei. Se consideră că viteza-limită de formare de CO corespunde cu suma vitezelor celor două procese primare, reacțiile moleculare și radicalice, pe cînd viteza limită de formare de H_2 corespunde vitezei procesului molecular.
S-au studiat reacțiile de formare de CO, H_2, N_2 și N_2O la fotoliza inhibată de NO și se propune un mecanism de reacție cu discutarea vitezelor de reacții.

Tadasa, K., Imai, N. și Inaba, T., Bull. Chem. Soc. Japan, **49**, nr. 7, iul. 1976, p. 1758—1761.

Determinarea suprafeței zonale a silicei cu ajutorul spectroscopiei Raman cu laser. În cadrul problemei determinării suprafeței specifice a substanțelor adsorbante solide poroase și neporoase, autorii au pus la punct o metodă nouă de măsurare prin spectroscopie Raman a capacității de adsorbție în strat subțire a silicei față de piridină. Metoda este diferită de metoda BET, însă rezultatele sînt în bună concordanță cu aceasta. Sînt descrise modul de lucru, aparatura, ca și rezultatele obținute.

Cooney, R. P. și Nguyen, The Tam, Australian J. Chem., **29**, nr. 3, mart. 1976, p. 507—513.

Teoria electroliților. 1: Modelul sferelor polarizabile. Se prezintă o teorie nouă a soluțiilor de electroliți bazată pe modelul Debye-Hückel, modificat pentru a se putea exprima polarizarea reciprocă a ionilor. Se deduce expresia coeficientului de activitate a unui ion polarizat așezat central într-o atmosferă ionică de simetrie nesferică, expresie care, la diluție infinită, se reduce la legile limitative Debye-Hückel. Valorile ipotetice ale coeficientului de activitate s-au calculat cu un computer, în limbaj Fortran, în funcție de dimensiunea ionilor și de constanta dielectrică a solventului.

Bennetto, H. P. și Spitzer, J. J., J. Chem. Soc., Faraday **I**, **72**, nr. 9, 1976, p. 2108—2124.

Studiul spectrelor și al cineticii de recombinare a radicalilor alchil prin spectrometrie de modulație moleculară. 1. Spectrometrul și studiul recombinării radicalilor metil între 250 și 450 K și al radicalilor perdeutero-metil la temperatura camerei. Importanța subiectului abordat este susținută de implicațiile sale teoretice și practice, prin rolul acestor reacții de recombinare în piroliza hidrocarburilor. Se descrie aparatura și metoda experimentală. Constanta de viteză pentru recombinarea radicalului metil este de $(4{,}0 \pm \pm 1{,}0) \cdot 10^{-11}$ cm³. moleculă$^{-1}$. s^{-1}, fiind independentă de temperatură în intervalul 250—450 K, concluzie care își menține valabilitatea pînă aproape de 900 K. În cazul radicalului perdeutero-metil, constanta de viteză are aceeași valoare, la temperatura camerei, în intervalul de încredere de ±20%.

Parkes, D. A., Paul, D. M. și Quinn, C. P., J. Chem. Soc., Faraday **I**, **72**, nr. 9, 1976, p. 1935—1951.

Studiul spectrelor și al cineticii de recombinare a radicalilor alchil prin spectroscopia de modulație moleculară. 2. Recombinarea radicalilor etil, izopropil și *terț*-butil la temperatura camerei și a radicalilor *terț*-butil între 250 și 450 K. Luînd în considerare reacțiile de recombinare și de disproporționare ale radicalilor studiați, s-au obținut următoarele rezultate semnificative (radicalul, intervalul de temperatură K, constanta de viteză a reacției de recombinare cm³ · moleculă$^{-1} \cdot$s^{-1}, și, respectiv, raportul disproporționare/recombinare): metil, 250—900, $(4{,}0 \pm 1{,}0) \cdot 10^{-11}$, nu; etil, 300—850, $(1{,}4 \pm 0{,}6) \cdot 10^{-11}$, 0,14; izopropil, 300—800, $(8{,}0 \pm 2{,}9)\ (T/300)^{-1/2} \cdot 10^{-12}$, $0{,}65 \pm 0{,}05$; *terț*- butil, 300—650, $(4{,}0 \pm 0{,}6)\ (T/300)^{-3/2} \cdot 10^{-12}$ $2{,}8 \pm 0{,}2$.

Parkes, D. A. și Quinn, C. P., J. Chem. Soc., Faraday **I**, **72**, nr. 9, 1976, p. 1952—1971.

Influența cantității de liant asupra caracteristicilor de difuziune a sitelor moleculare. S-a cercetat cinetica procesului de difuziune a alcoolului metilic pe probe de site moleculare granulate cu diferite adaosuri de liant. S-au folosit în experimentări site moleculare pe bază de zeoliți sintetici obținuți pe cale hidrotermală, iar drept liant s-a utilizat bentonită naturală, adăugată în cantități cuprinse între 11 și 50% față de greutatea sitei moleculare. S-a stabilit că mărirea adaosului de liant în zeoliții granulați duce la scăderea proprietăților de difuziune a sitelor moleculare, fenomen care se explică prin modificarea structurii porilor din sistemul secundar. Pentru probe de site moleculare granulate în condiții similare, s-a constatat existența unei variații liniare a coeficientului de difuziune în funcție de raza medie a porilor din sistemul secundar.

Ciembroniewicz, A., Komorowska, E. și Lasoń, M., Przem. Chem., **55**, nr. 8, aug. 1976, p. 403—406.

Studiul cineticii de pasivare în cursul polarizării anodice a galiului lichid în soluție de HCl + KCl. Autorii au studiat cinetica de pasivare pe un electrod lichid de galiu, într-o soluție cu concentrația globală de 1 mol/dm³, pe baza variației în timp a densității de curent, în condiții potențiostatice.
Variația curentului în funcție de timp ($\log i$ — $\log t$) sugerează că, în domeniul de potențiale corespunzătoare stării pasive, creșterea stratului are loc probabil după legea logaritmică inversă. S-a constatat că, probabilitatea dizolvării transpasive crește cu mărirea potențialului anodic. Pe baza rezultatelor experimentale se pot trage concluzii cu privire la mecanismul dizolvării transpasive.

Szab, K. și Sólymos, K., Magy. Kém. Folóirat, **82**, nr. 7, iul. 1976, p. 341—346.

Cinetica și mecanismul reacțiilor redox în soluție apoasă. Oxidarea catalizată de argint a ceriului (III) cu ioni peroxodisulfurici. Oxidarea cantitativă a ceriului (III) la ceriu(IV) cu ioni peroxodisulfurici, $(S_2O_8)^{2-}$, în prezența argintului, are o mare importanță analitică. S-a studiat această reacție în soluție de acid sulfuric de concentrație 0,5 mol/dm³. Cinetica reacției arată o dependență de ordinul unu față de (Ag^{I}) și de ordinul zero față de (Ce^{III}). Față de ionul $(S_2O_8)^{2-}$ ordinul de dependență este mai mic decît unu, iar reacția este întîrziată atît de ionii $(HSO_4)^-$, cît și de acidul sulfuric. Mai departe este discutat în articol mecanismul probabil al reacției.

Prakash, A., Mehrotra, R. N. și Kapoor, R. C., J. Chem. Soc. Dalton Trans., nr. 16, 1976, p. 1578—1582.

Constantele de viteze relative ale reacțiilor radicalilor OH cu H_2, CH_4, CO, NO și HNO_2 la presiunea atmosferică și 296 K. Reacțiile radicalilor OH cu substanțele menționate în titlu sînt de interes major și actual în stabilirea modelelor cinetice ale fotochimiei atmosferelor naturale și poluate. În condițiile specificate, vitezele relative față de reacția $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$, ale radicalilor OH cu CH_4, CO, NO și HNO_2 sînt: 1,04 ± 0,12; 38,6 ± 3,4; 1630 ± ± 240 și, respectiv, 945 ± 48. S-au determinat și constantele de viteză, care sînt analizate comparativ cu alte date din literatura de specialitate.

Cox, R. A., Derwent, R. G. și Holt, P. M., J. Chem. Soc., Faraday **I**, **72**, nr. 9, 1976, p. 2031—2043.

Oxidarea selectivă a două sulfuri de dialchil, catalizată de combinaţii complexe de ruteniu. Oxidarea eterogenă a monosulfurilor organice de către aer sau oxigen în prezenţa oxizilor metalici a fost mult studiată, însă posibilitatea utilizării unui complex metalic omogen pentru catalizarea acestor reacţii nu a fost studiată în mod amănunţit. Sulfurile de di-*n*-butil şi de dietil sînt ambele oxidate selectiv, cu formarea oxisulfurilor şi sulfonelor corespunzătoare, la tratarea cu oxigen în etanol în prezenţă de clorură de ruteniu(III). Unii complecşi de ruteniu catalizează de asemenea oxidarea di-*n*-butilsulfurii în benzen, însă gradul şi selectivitatea oxidării sînt mult mai slabe decît în etanol. Din studierea mai amănunţită a reacţiilor care au loc, autorii ajung la concluzia că fenomenul se explică printr-un mecanism redox.

Ledlie, M. A., Allum, K. G., Howel, I. V. şi Pitkethly, R. C. J. Chem. Soc., Perkin Trans., nr. 16, 1976, p. 1734—1738.

Oxidarea catalizată de ionul de argint a aminelor alifatice primare de către peroxidisulfat de potasiu. Un studiu cinetic. A fost studiată din punct de vedere cinetic oxidarea, cu peroxidisulfat de potasiu, în prezenţa ionului de argint, a propil-, izopropil-, butil- şi izobutil-aminelor. Sînt discutate influenţa concentraţiei în ion de argint asupra vitezei de oxidare, ordinul de reacţie în raport cu fiecare reactant, influenţa unor săruri neutre, legile vitezelor şi influenţa structurii aminei asupra vitezei de reacţie.
Se propune un mecanism de reacţie.

Babu, J. S., Joshi, Km. V. şi Bhattacharya, A. K., Bull. Chem. Soc. Japan, **49**, nr. 7, iul. 1976, p. 1820—1823.

INGINERIE CHIMICĂ

Coeficienţi de activitate a lichidelor neideale. Există un număr de metode adecuate pentru corelarea coeficienţilor de activitate în fază lichidă la sisteme binare de echilibru vapori-lichid şi pentru prevederea coeficienţilor de activitate la sisteme multicomponente folosind parametrii de la corelaţii binare. Două ecuaţii sînt cunoscute: ecuaţia Wilson şi ecuaţia NRTL (Non-Randome, Two-Lichid). Prin descompunerea acestor ecuaţii în expresiile lor comune s-a reuşit o apreciabilă simplificare a calculelor în sistemul de calcul apărînd în locul funcţiilor cubice funcţii liniare şi un număr de perechi de componente cu interacţiuni cunoscute. Aceeaşi analiză poate fi aplicată şi formelor cu multe componente ale ecuaţiilor Margules şi van Laar.

Russell, R. A., Erdöl u Kohle — Erdgas-Petrochimie, **29**, nr. 9, sept. 1976, p. 407—409.

Aplicarea procesului de adsorbţie pentru controlul compoziţiei vaporilor din rezervoare. În manipularea lichidelor în rezervoarele pentru produse chimice volatile, vaporii emişi conţin şi produs organic, care se pierde şi poluează atmosfera. Recuperarea acestor cantităţi se realizează prin adsorbţie pe un strat de copolimer, care este pus în contact cu gazele ce părăsesc rezervorul, urmată de desorbţie. Se prezintă dimensiunile unei astfel de unităţi şi condiţiile de operare. Procedeul este economic şi se poate aplica în numeroase cazuri.

Sun, Y. C. şi Killat, G.R., Hydrocarb. on Processing, 55, nr. 9, 1976, p. 241—242.

Modul în care părţile componente ale unui compresor afectează performanţa sa. Sînt descrise principiile de operare a părţilor componente ale compresorului centrifugal şi modul în care acestea influenţează performanţa. Prezentarea părţilor în rotaţie şi a părţilor staţionare se dezvoltă în scopul unei selecţii corecte a unui compresor şi al unei înţelegeri depline a potenţialului şi limitelor sale.

Sayyed, S., Hydrocarbon Processing, **55**, nr. 9, 1976, p. 273—277.

Producerea de suspensii în aparate cu agitator. În industria chimică, un rol important îl au fazele eterogene, iar suspensiile reprezintă una din formele lor cu utilizările cele mai frecvente. Sprijiniţi pe date din literatură, autorii elaborează funcţia caracteristică pentru criteriul formării de suspensii, pe care o aduc într-o formă adimensională. Pornind de la această relaţie, se prezintă metoda de evaluare a rezultatelor determinărilor şi se descrie pe scurt dispozitivul de măsurare folosit.
Pe baza rezultatelor determinărilor, s-a stabilit o corelaţie criterială pentru estimarea numărului de rotaţii necesar formării de suspensii în agitatoarele cu impeller cu două şi trei palete. Corelaţia poate fi utilizată şi pentru aparate cu geometrie similară. Se rezumă rezultatele şi se constată concordanţa lor cu cele ale lui Zwietering determinate pe aparate de dimensiuni industriale.

Parti, M., Vimmer, L. şi Molnár, K., Magy. Kém. Lapja, **36**, nr. 4, apr. 1976, p. 169—180.

Relaţia dintre capacitatea de separare prin filtrare şi compoziţia granulometrică a cristalelor. S-a cercetat capacitatea de separare prin filtrare a cristalelor de sulfat de amoniu, obţinute din soluţie saturată, la viteze de răcire variabile, corespunzătoare următoarelor intervale termice: 20—40°C; 40—60°C; 60—80°C. Cristalele obţinute, avînd granulaţii diferite, s-au filtrat în condiţii similare. Conţinutul de apă reziduală al turtelor cristaline de pe filtru a fost corelat, printr-o expresie matematică, cu compoziţia granulometrică a cristalelor.

Nemecek, J., De las Cuevas Cobas, C., Chem. Prům., **26**, nr. 7, iul. 1976, p. 346—347.

Simularea şi optimizarea siguranţei de funcţionare a unei instalaţii pentru producerea butadienei. A fost elaborat un sistem de programare pentru calculatoare digitale, care permite simularea şi optimizarea siguranţei de funcţionare a instalaţiilor chimice. Acest program permite utilizarea datelor practice privind deranjamentele intervenite în instalaţie, în vederea măririi siguranţei în exploatare a instalaţiei. Programul elaborat s-a aplicat pentru optimizarea siguranţei de exploatare a unei instalaţii pentru obţinerea prin distilare extractivă a butadienei dintr-o fracţiune de hidrocarburi C_4, dovedindu-se justificat din punctul de vedere al eficienţei economice.

Gruhn, G., Neumann, W. şi Buhner, R., Chem. Tech., (Berlin), **28**, nr. 8, aug. 1976, p. 463—466.

COROZIUNE

Evaluarea fenomenelor de coroziune prin metode de statistica matematică. Evaluarea fenomenelor de coroziune. I. Metode de statistică matematică pentru evaluarea eficacităţii unor măsuri de protecţie anticorosivă pe baza variaţiei conţinutului de ioni metalici al mediului. Eficacitatea „trapei de cupru" (dispozitiv intercalat în sistemul de aprovizionare cu apă caldă a instalaţiilor de încălzire districtuală, în vederea protecţiei conductelor zincate, prin reducerea concentraţiei de cupru dizolvat în apă) poate fi caracterizată prin concentraţia ionilor de cupru în apa care părăseşte trapa. Rezultatele măsurătorilor demonstrează că valorile concentraţiilor de cupru în apa din amonte şi din aval de trapă prezintă fluctuaţii accidentale, ceea ce arată că fenomenele de coroziune respective sînt de natură stohastică; ca atare, evaluarea lor corectă este posibilă numai prin metodele de calcul ale statisticii matematice. Pînă în prezent, pentru caracterizarea eficacităţii trapelor de cupru se foloseau trei procedee, şi anume: determinarea gradului de reglare, metoda de evaluare selectivă şi metoda frecvenţei relative. Nici una din acestea însă, nu ţine cont, în mod corespunzător, de natura stohastică a fenomenului evaluat, ducînd astfel la concluzii eronate. De aceea, în articol se propune introducerea utilizării intervalelor de confidenţă privind probabilitatea apariţiei unor anumite concentraţii ale ionilor de cupru.
Se dau şi se interpretează exemple numerice.

Kovács, K. şi Mészáros, L., Korroziós figyelö, **16**, nr. 4, apr. 1976, p. 157—160.

Substanţe de acoperire cu răşini alchidice în protecţia contra coroziunii. Articolul se ocupă de protecţia contra coroziunii a unor construcţii mari din

oţel, cum ar fi poduri, recipiente de gaze, hale, agregate etc. De recomandat în acest scop sînt substanţele protectoare pe bază de răşini alchidice, care, faţă de substanţele protectoare pe bază de uleiuri, au următoarele avantaje: uscare mai rapidă, luciu mai bun, suprafaţă netedă, rezistenţă mai bună faţă de agenţi chimici şi faţă de acţiunea apei, ca şi o putere de rezistenţă mai mare faţă de acţiuni mecanice, ca loviri şi zgîrieturi, fără slăbirea rezistenţei la variaţiile atmosferice. Mai sînt indicate în articol a serie de adaosuri la răşinile alchidice, care le îmbunătăţesc şi mai mult proprietăţile.

Van Oeteren, K. A., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **102**, nr. 13, iul. 1976, p. 373—374.

CHIMIE ANORGANICĂ

Modificarea structurii şi a capacităţii de absorbţie a cărbunilor activaţi prin tratare superficială cu sulf. S-au cercetat modificările structurale şi ale capacităţii de absorbţie a cărbunilor activaţi, care s-au supus la un tratament superficial cu sulf.

Pentru cercetări s-au folosit mostre de cărbuni activi obţinuţi prin: cocsificarea polialcoolului furfurilic; calcinarea zaharozei; calcinarea unui amestec de zaharoză şi clorură de zinc. Tratarea cu sulf s-a efectuat prin omogenizarea probelor cu sulf, urmată de calcinare la 600°C. S-a constatat că pe suprafaţa granulelor de cărbune se formează legături carbon-sulf, care exercită o acţiune favorabilă asupra absorbţiei vaporilor de apă.

Siedlewski, J. şi Majewski, R., Przem. Chem., **55**, nr. 8, aug. 1976, p. 411—414.

O nouă formă de cation polinuclear hidroxialuminos; formarea şi unele proprietăţi ale acestuia. La neutralizarea parţială şi foarte înceată a unei soluţii de $Al(ClO_4)_3$ sau $AlCl_3$, de concentraţie în aluminiu variind între 5×10^{-4} şi 6×10^{-2}M, cu o bază, se poate produce o soluţie polinucleară de cationi hidroxialuminoşi, în care nu există fază solidă. Lăsînd să îmbătrînească această soluţie, cationul polinuclear hidroxialuminos Al_{P_1} dispare foarte încet, la 25°C şi se formează un alt cation polinuclear Al_{P_2}. Cei doi cationi Al_{P_1} şi Al_{P_2} au unele proprietăţi asemănătoare, iar raportul molar OH/Al este egal, sau aproape egal cu 2,5. Forma Al_{P_1} reacţionează însă mai uşor cu 8-hidroxichinolina şi este mult mai puţin rezistentă la un atac cu HCl.

Turner, R. C., Canadian J. Chem., **54**, nr. 12, dec., 1976, p. 1910—1915.

SUBSTANŢE PURE

Obţinerea cristalelor filiforme de zinc. S-a realizat prin depunere electrochimică obţinerea unor cristale filiforme de zinc, din soluţii de sulfat de zinc, cu catod acicular şi anod în formă de bară. S-a stabilit că este posibilă obţinerea unor monocristale de zinc în formă de fire numai din soluţii concentrate (6,2—7,5 M) $ZnSO_4$), acidulate cu circa 0,6 g/l H_2SO_4, în care polarizarea de concentraţie este extrem de scăzută, folosind intensităţi de curent de ordinul microamperilor.

Dimitrienko, V. E., Titov, A. V., Nikitina, Z. I., Zubov, M. S. şi Voronova, R. A., J. Pricl, Him., **49**, nr. 8, aug. 1976, p. 1685—1687.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Perspective pentru gazeificarea subterană a cărbunilor. Deşi procedeul de gazeificare subterană a cărbunilor a fost posibil din punct de vedere tehnic, el nu prezintă avantaje economice. În plus nu se puteau realiza o viteză de producţie de gaze şi o valoare calorică a gazelor constante. Lucrările efectuate în ultimii ani au permis învingerea acestor greutăţi, iar energia produsă este de 3,5 mai mare decît cea consumată etc. Se prevede în viitorul apropiat construcţia unei staţii-pilot cu o capacitate de 15—30 MWe

Schrider, L. A., Brandenburg, C. F., Fischer, D. D., Boyd, R. M. şi Campbell, G. G., Erdöl u. Kohle-Erdgas-Petrochemie, **29**, nr. 9, sept. 1976, p. 409—415.

Precipitarea hidroxizilor de fier, nichel şi cobalt din soluţiile obţinute prin descompunerea serpentinelor cu acid azotic. S-a cercetat precipitarea fierului, nichelului şi cobaltului din soluţiile acide rezultate de la descompunerea serpentinelor din R. P. Bulgaria cu soluţii de 35% HNO_3. Descompunerea s-a efectuat la temperatura de 80°C, timp de 90 minute. Soluţia prelucrată a avut compoziţia (g/l): 81, 29 MgO; 14,1 Fe_2O_3; 1,39 Al_2O_3; 0,47 NiO; 0,03 CoO; 1,01 CaO. Drept reactivi de precipitare s-au folosit oxidul de magneziu şi soluţii de amoniac. S-a stabilit că purificarea de fier are loc, în condiţii optime, cu amoniac la pH = 3—3,5, la temperaturi de 80—100°C, iar coprecipitarea Fe, Ni şi Co — cu adaos de MgO, la pH = 6,5—7, la temperaturi de 80—100°C.

Videnov, N., Gocev, V., Bozadjiev, P., Mihailov, B. şi Rettos, K., Him. Ind. (Sofia), **48**, nr. 6, iun. 1976, p. 246—248.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Viscozitatea topiturilor de nitroamopolifosfaţi. Datorită legăturii strînse dintre parametrii fizicochimici şi caracterul proceselor tehnologice, precum şi specificul utilajelor, studiul viscozităţii topiturilor de nitroamopolifosfaţi prezintă o deosebită importanţă teoretică şi practică. S-a cercetat variaţia viscozităţii topiturilor în funcţie de compoziţie, în intervalul temperaturilor 150—195°C, pentru următoarele sisteme:

1. $(NH_4)_4P_2O_7$—NH_4NO_3; 2. $(NH_4)_4P_2O_7$—$NH_4H_2PO_4$; 3. $(NH_4)_4P_2O_7$—$NH_4H_2PO_4$—NH_4NO_3: 4. $(NO_4)_4P_2O_7$—$NH_4H_2PO_4$—$(NH_4)_2NPO_4$—NH_4NO_3. S-a stabilit că adaosurile, chiar şi în cantităţi mici, de azotat de amoniu şi de ortofosfat de amoniu în tetrapirofosfat, scad considerabil viscozitatea topiturilor. Izotermele de viscozitate ale topiturilor de nitroamopolifosfaţi sînt analoge izotermelor specifice pentru polimerii anorganici.

Smirnova, N. M., Lepilina, R. G. şi Pozin, M. E., J. Pricl. Him., **49**, nr. 8, aug. 1976 p. 1672—1676.

Cristalizarea azotatului de calciu din soluţia azotică de la atacul fosfaţilor. În legătură cu tendinţele actuale în producţia de îngrăşăminte de înlocuire a acidului sulfuric, deficitar, prin acid azotic, în ultimul timp au căpătat o deosebită importanţă cercetările bazate pe atacul fosfaţilor cu HNO_3, cu separarea prin răcire a azotatului de calciu. Studiul diagramei CaO—P_2O_5—N_2O_5—H_2O la 5°C a dus la stabilirea eficienţei adaosurilor de azotat de calciu anhidru în soluţia azotică de la atacul aparatelor, în vederea creşterii randamentului de cristalizare a $Ca(NO_3)_2\cdot H_2O$. Adaosurile optime de $Ca(NO_3)_2$, în cazul atacului apatitelor cu soluţii de HNO_3 cu concentraţii de 45; 47; 50 şi 55% sînt, corespunzătoare, de 4,5; 4,0; 0,5 şi 1 mol $Ca(NO_3)_2$ pentru 1 mol apatită. În prezenţa adaosurilor arătate, la 5°C, randamentul de cristalizare creşte de la 71,5 la 83,4%.

Akimov, L. I., Dmitrevski, B. A., Kopilev, B. A., Şiskanov, A. P., Abramov, O. B. şi Galdinov, A. L., J. Pricl. Him., **49**, nr. 8, aug. 1976, p. 1677—1681.

Determinarea proprietăţilor fizice ale îngrăşămintelor granulate. Se definesc unele caracteristici importante ale îngrăşămintelor granulate (fuzibilitatea, capacitatea de aglomerare, rezistenţa mecanică, capacitatea abrazivă) şi se descrie aparatura de laborator folosită pentru efectuarea determinărilor. Pentru exemplificarea metodelor descrise se prezintă rezultatele determinărilor făcute pe două tipuri de îngrăşăminte complexe. Metodele de lucru propuse se pot utiliza în mod curent pentru caracterizarea îngrăşămintelor tehnice.

Galia, M., Chem. Prům., **26**, nr. 7, iul. 1976, p. 349—352.

CHIMIE ORGANICĂ

Transformarea de cloruri de alchil în bromuri, reacţii selective ale bromocloroalcanilor şi schimbul de halogeni. Deoarece diferenţele de reactivitate între bromuri

şi cloruri de alchil prezintă importanţă practică şi întrucît multe cloruri de alchil se pot procura mai uşor din comerţ decît bromurile corespunzătoare, de multe ori mai reactive, autorii au pus la punct o metodă de transformare de cloruri de alchil în bromurile respective.
Clorurile primare de alchil pot fi transformate cantitativ în bromuri prin tratare cu bromura de etil, N-metil-2-pirolidonă şi o cantitate catalitică de o bromură de metal, proces care poate fi aplicat la un număr mare de cloruri de alchil. Reacţiile selective ale bromocloralcanilor au fost studiate în legătură cu transformarea clorură-bromură pentru reacţii în mai multe etape.
Schimbul de halogeni între cloruri, bromuri şi ioduri este exemplificat în cazul seriilor de halogenuri de octil.

Willy, W. E., McKean, D. R. şi Garcia, B. A., Bull. Chem. Soc. Japan, 49, nr. 7, iul 1976, p. 1989—1995.

Sinteza amidei acidului nicotinic din nitrilul acidului nicotinic, în mediu lichid, folosind drept catalizatori schimbători de ioni. A fost pusă la punct o nouă metodă pentru obţinerea amidei acidului nicotinic, de mare puritate, prin reacţia de hidroliză a nitrilului acidului nicotinic, realizată fie în mediu de metanol-apă, fie acetonă-apă. Drept catalizatori s-au folosit anioniţi tip bază tare, cu structură de gel şi macroporoasă (Wofatiţi SBW-4, SBW-6, SBW-8, Y-11).
Rezultate optime se obţin folosind drept solvent acetona, în prezenţa căreia se ameliorează selectivitatea procesului şi durata de viaţă a catalizatorului.

Zieborak, K. şi Ratajeczak, W., Przem. Chem., 55, nr. 9, sept. 1976, p. 476—479.

Sinteza şi activitatea biologică a 1,3-naftoxazin-2,4-dionelor. S-a studiat efectul biologic al unui ciclu benzenic adiţional, fixat în poziţiile 6 şi 7 ale ciclului fenil original şi al unui ciclu benzenic substituit fixat la atomul de azot din benzoxazindione. În cadrul problemei cercetate au fost sintetizate o serie de 1,3-naftoxazin-2,4-dione (II, III, IV), prin acţiunea cloroformiatului de etil asupra arilidelor acidului 2-hidroxi-3-naftoic. O parte din combinaţiile studiate au fost găsite că posedă activităţi sedative, hipotensive şi antiinflamatorii.

Kekre, J. S. şi Sunthankar, S. V., Indian J. Chem., 14, B., nr. 3, mart. 1976, p. 212—213.

Influenţa formării de chelaţi asupra stabilităţii complecşilor cu punţi de hidrogen. Se pot numi chelaţi cu punţi de hidrogen, complecşii cu duble legături de hidrogen şi structură ciclică formaţi între un compus cu capacitatea de a dona doi protoni, respectiv de a accepta doi protoni.
Creşterea stabilităţii de pe urma formării de chelaţi a putut fi pusă în evidenţă, în cazul complecşilor cu punţi de hidrogen ai pirocatechinei, cu clorură, bromură şi iodură; diferenţe şi mai pronunţate au fost găsite prin studiul comparativ al stabilităţii complecşilor de perclorat cu punţi de hidrogen ai pirocatechinei şi fenolului, respectiv ai etilenglicolului şi etanolului; diferenţele au fost determinate prin metoda RPM, în mediu de nitrobenzen.

Barcza, L. şi Pope, T. M., Magy. Kém. Folyóirat, 82, nr. 7, iul. 1976, p. 317—320.

COLORANŢI

Sinteza şi proprietăţile pigmenţilor derivaţi de la imida acidului 12-hidroxi-14 H-perimidin (2,1-a) benz (4,5) izochinolin-14-dicarboxilic-3,4. Se descrie sinteza anhidridei acidului 12-hidroxi-14-perimidin (2,1-a) benz(4,5)-izochinolin-14-dicarboxilic-3,4 şi a pigmenţilor azoici pe baza N-arilimidelor acestui acid. S-au cercetat proprietăţile de colorant şi stabilitatea pigmenţilor obţinuţi. S-a constatat că introducerea în scheletul perimidino-benz-izochinolinic a cromoforilor azoici şi arilimidici nu are o influenţă pozitivă asupra intensităţii culorii şi a stabilităţii pigmenţilor studiaţi. Toţi pigmenţii obţinuţi se caracterizează printr-o bună rezistenţă la acţiunea solvenţilor organici şi a temperaturilor ridicate, dar prezintă o stabilitate foarte redusă la acţiunea luminii.

Szadowski, J., Wojciechowski, K. şi Malinowski, W., Przem. Chem., 55, nr. 8, aug. 1976, p. 418—420.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Utilizarea acizilor dicarboxilici sintetici drept semifabricate pentru sinteza uleiurilor esterice. În vederea înlocuirii acizilor dicarboxilici individuali, folosiţi pentru producerea uleiurilor esterice, s-a cercetat posibilitatea utilizării în acest scop a unui amestec de acizi dicarboxilici, obţinut prin oxidarea hidrocarburilor *n*-parafinice din petrol, precum şi prin oxidarea unor amestecuri de hidrocarburi izoparafinice şi naftenice. S-au determinat caracteristicile uleiurilor esterice obţinute, care s-au dovedit corespunzătoare pentru a fi utilizate în fabricarea unor lubrifianţi.

Szalajko, U. şi Fiszer, S., Przem. Chem., 55, nr. 9, sept. 1976, p. 474—476.

Diciclopentadiena — o materie primă disponibilă în cantităţi abundente pentru fabricarea răşinilor. Diciclopentadiena se obţine ca produs secundar la piroliza benzinelor, în cantităţi relativ mari (15—25% din fracţiunea C_5) şi la preţuri de cost scăzute. Produsul comercial (Diciclopentadiena 85) conţine 85—89% în greutate diciclopentadienă şi poate fi întrebuinţat în „modificarea" răşinilor poliesterice nesaturate, prin mai multe metode. O răşină astfel „modificată" are proprietăţi superioare faţă de răşina standard.

Meyer, W., Hydrocarbon Processing, 55, nr. 9, 1976, p. 235—238.

PETROCHIMIE

Hidroformilarea propenei la presiune scăzută. Noul procedeu, care foloseşte un catalizator pe bază de rodiu, permite operarea în condiţii mai blînde de temperatură şi presiune (100°C, 7—25 atm), comparativ cu procedeul clasic (catalizator pe bază de cobalt, 145—180°C, 100—400 atm). De asemenea întrebuinţarea materiei prime este mai eficientă, avînd în vederea raportul „normal/izo", superior în cazul procedeului descris.

Fowler, R., Connor, H. şi Baehl, R. A., Hydrocarbon Processing 55, nr. 9, 1976, p. 247—249.

Economie de energie la separarea propenă/propan. Creşterea costurilor de energie ca urmare a crizei petrolului din 1973 a condus la multiple acţiuni de economisire de energie. Pe exemplul separării propenă/propan se prezintă şi se discută comparativ trei proiecte de procedee diferite: 1) distilarea convenţională la presiune scăzută de vapori; 2) două coloane cu funcţionare paralelă, o coloană funcţionînd la presiune ridicată, iar cealaltă la presiune scăzută; 3) distilare după principiul pompei de căldură. Analiza economicităţii acestor procedee reliefează superioritatea netă a procedeului după principiul pompei de căldură.

Schulze-Trautmann, H., Erdöl u. Kohle — Erdgaz- Petrochimie, 29, nr. 9, sept. 1976, p. 403—407.

LACURI ŞI VOPSELE

Reologia cernelurilor de tipar adînc. Viscozitatea cernelurilor de tipar adînc depinde de diferiţi parametri, în special de gradientul de viteză şi de timp. Aceşti parametri pot avea valori ridicate la maşinile de imprimat. Întrucît stabilirea proprietăţilor reologice ale cernelurilor de tipar adînc este de mare importanţă, iar măsurătorile cu viscozimetrele obişnuite nu dau valori exacte, autorii au pus la punct un viscozimetru capilar la presiune înaltă HV6. Cu acest instrument se pot obţine curbele de curgere ale cernelurilor de tipar adînc, ceea ce a permis stabilirea că la valori ridicate ale gradientului de viteză şi la durate mici (milisecunde), viscozitatea determinată cu viscozimetrele convenţionale are valori neconcordante.

Schurz, J. şi Kashmoula, T., Farbe u. Lack, 82, nr. 10, oct. 1976, p. 895—901.

Controlul unor tipuri de negru de fum din cernelurile de tipar pentru procedeul offset. A fost efectuat un studiu experimental, comparativ, asupra unei serii de tipuri de negru de fum („Low Structure Furnace") cu particule de 22—29 nm. După caracteristica determinată — proprietăţile reologice ale cernelurilor de tipar pe bază de negru de fum, densitatea optimă, intensitatea culorii, proprietăţi de tehnică tipografică ale cernelurilor respective — s-a efectuat o clasificare a tipurilor de negru de fum.

Cosma, G., Farbe u. Lack, **82**, nr. 10, oct. 1976, p. 910—916.

Influenţa repartiţiei granulometrice asupra rezistenţei la lumină a litoponilor. Litoponii sînt unii din pigmenţii albi de importanţă în producţia mondială. Fototropia caracteristică litoponilor se bazează pe o înnegrire mai mult sau mai puţin intensă la acţiunea radiaţiilor UV. Influenţă deosebită asupra reacţiei fotochimice o are repartiţia granulometrică a particulelor, şi anume fracţiunea cu diametrul particulelor de 0,3 μm. S-a constatat că fototropia particulelor mici este condiţionată de calcinarea la o temperatură la care are loc transformarea parţială a formei sferice în formă cristalină a wurţitului şi că înnegrirea este condiţionată de prezenţa sării de zinc solubile pe suprafaţa particulelor de litopon care sînt activate de cloruri. La litoponii stabili la lumină, cu particule de 0,3 μm, nu s-a constatat o dependenţă între conţinutul de sare de zinc solubilă şi intensitatea reacţiei fotochimice.

Stabryn, J., Farbe u. Lack, **82**, nr. 10, oct. 1976, p. 906—909.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea indirectă a anionului sulfat prin titrare prin precipitare hidrolitică. Pentru a evita dozarea gravimetrică a anionului sulfat, autorii cercetează aplicabilitatea metodei de titrare prin precipitare hidrolitică (Jellinek şi Czerwinski 1923) la dozarea cantităţilor mici de sulfat, urmărindu-se evidenţierea factorilor care afectează precizia determinării. Aceşti factori sînt: *p*H-ul soluţiei ionului Ba^{2+} care urmează a fi titrat, ordinea în care se efectuează precipitarea, pauzele dintre etapele de operare, prezenţa cationilor străini. În anumite condiţii, metoda este expeditivă, iar eroarea determinării poate fi micşorată prin controlul *p*H-ului soluţiei care se titrează.

Lukkari, O. şi Lukkari, H., Finn. Chem. Lett., nr. 4—5, 1976, p. 91—94.

Eroarea de titrare teoretică la titrarea Mohr. Se descrie o nouă cale pentru calculul limitelor concentraţiei indicatorului, Cr (VI), la titrarea Mohr, în funcţie de diferitele concentraţii ale soluţiei de clorură. Pe baza reacţiilor caracteristice acestui sistem, precum şi a proprietăţilor sale termodinamice, se stabileşte ecuaţia care exprimă concentraţia ionului CrO_4^{2-} la punctul de echivalenţă. Calculele au fost efectuate cu un computer Wang 2200 B, iar rezultatele sînt prezentate tabelar şi grafic.

Meretoja, A. şi Kosonen, P. O., Finn. Chem. Lett., nr. 4—5, 1976, p. 86—90.

Analiza amestecurilor de apă uşoară şi apă grea prin măsurarea temperaturii critice de solubilitate în trietilamină. S-a pus la punct o nouă metodă pentru analiza compoziţiei izotopice (molare) a apei, pe baza determinării temperaturii de miscibilitate cu trietilamină. Această determinare se efectuează fotometric şi necesită realizarea unui ciclu automatizat de încălzire-răcire. Aparatul automatizat este descris amănunţit. Metoda este rapidă şi consumă cantităţi mici de probă, iar precizia în determinarea fracţiei de D_2O este de ±0,0001 (unităţi absolute).

Kankare, J., Vesala, A. şi Viherä, P., Finn. Chem. Lett., nr. 4—5, 1976, p. 105—109.

Determinarea plumbului în bismut şi în compuşii acestuia. A fost pusă la punct o metodă pentru determinarea unor cantităţi de 0,2—3% Pb conţinute în bismut metalic şi în compuşii bismutului. Metoda se bazează pe extracţia masei principale de bismut cu ajutorul unei soluţii 1n de acid di-2-etilhexilfosforic într-o hidrocarbură saturată, urmată de titrarea volumetrică a bismutului rezidual cu o soluţie de complexon III, în prezenţă de xilenol-oranj. Eroarea relativă a determinării este de ±2%.

Iuhin, I. M., Turcinskaia, G. A. şi Korojov, A. P., Zav. Lab., **42**, nr. 8, aug. 1976, p. 909—910.

Compararea unor metode analitice rapide pentru determinarea P_2O_5 în îngrăşăminte complexe de tip NPK. Se descriu metodele analitice care permit determinarea rapidă a P_2O_5 în îngrăşămintele complexe de tipul NPK şi în acidul fosforic, şi anume: metoda colorimetrică bazată pe formarea fosfomolibdatului de amoniu; metoda gravimetrică şi metoda volumetrică, ambele bazate pe formarea chinolinfosfomolibdatului de amoniu. Se dau date comparative privind precizia metodelor, precum şi rapiditatea acestora, din care rezultă că cea mai precisă este metoda gravimetrică, cu formarea chinolin-fosfomolibdatului de amoniu. (Eroare relativă 0,03%).

Kovaciková, E., Chem. Prům., **26**, nr. 7, iul. 1976, p. 347—349.

Cataliza omogenă în chimia analitică cantitativă. Domeniul principal de utilizare a metodelor analitice bazate pe reacţii cu cataliză omogenă este determinarea de microelemente în materiale de înaltă puritate, în materiale biologice şi geologice, şi detectarea substanţelor nocive din mediul înconjurător. Pentru o mai bună utilizare a acestor metode trebuie elucidate o serie de probleme, ca: lămurirea mai adîncită a mecanismului acestor reacţii, mărirea selectivităţii, automatizarea, lărgirea domeniului de aplicabilitate şi altele. În articol sînt demonstrate, pe bază de exemple special alese, unele posibilităţi de rezolvare a acestor probleme, cu indicarea cîtorva tipuri de reacţii ce au la bază cataliza omogenă.

Müller, H. şi Werner, G., Z. Chem. (Leipzig), **16**, nr. 8 aug., 1976, p. 304—317.

Determinarea fotocolorimetrică a wolframului în aliaje. A fost elaborată o metodă fotocolorimetrică rapidă pentru determinarea wolframului în oţeluri şi aliaje de nichel. Metoda se bazează pe combinarea wolframului cu sulfonitrofenolul M, care formează cu W^{6+}, în prezenţa apei oxigenate, un complex avînd maximele de absorbţie la 580 şi 630 nm. Drept reactiv de complexare pentru legarea elementelor însoţitoare se utilizează hexametafosfatul de sodiu. Molibdenul, la conţinuturi < 5%, nu deranjează mersul determinării. Metoda a fost verificată pe aliaje şi probe standard.

Eroarea relativă a metodei este de 1—3%.

Erşova, N. S., Peatiletova, N. M., Oslov, V. V., Ivanov, şi Busev, A. I., Zav. Lab., **42**, nr. 8, aug. 1976, p. 910—911.

Aplicarea spectroscopiei de absorbţie atomică în analiza industrială. După ce se arată avantajele pe care spectroscopia de absorbţie atomică le prezintă în general, se descrie în principiu aparatura folosită. Ca metode speciale de spectroscopie de absorbţie atomică se prezintă atomizarea în flăcări, atomizarea în cuptor de grafit, unele procedee de atomizare speciale, ca atomizarea în vapori de aur, atomizarea unor hidruri de metale etc. Datorită preciziei în determinarea majorităţii componentelor, spectroscopia de absorbţie atomică are un cîmp larg de aplicaţii în analiza de urme şi de microurme.

Welz, B., Chim., Ind. (Milano), **58**, nr. 8, aug. 1976, p. 563—566.

Perfecţionarea oscimhometrului, cuplarea celulelor inductive şi capacitive şi utilizările lor. Autorii au adaptat oscimhometrul pentru determinări de serie, la care rezultatele măsurătorilor sînt independente de oscilaţiile dimensiunilor celulei. Ei au elaborat celula cu volum mic (de 100 ml) şi celula inductivă, de 600 ml, indicată pentru investigaţii tehnologice. Împreună cu celulele anterioare de 400 ml, celula inductivă corespunde pentru cercetarea soluţiilor de electroliţi cu concentraţia de peste 10^{-2}n. S-a construit un dispozitiv de adaptare care permite cuplarea celulelor capacitive (200, 100, respectiv 10 ml). Aceste celule pot fi utilizate în domeniul soluţiilor diluate (10^{-4}—10^{-2}n). La determinările efectuate cu celula inductivă, conţinutul

de electroliţi străini al soluţiei nu are influenţă asupra preciziei măsurătorilor.
Se prezintă cîteva exemple de utilizare pentru fiecare tip de celulă.

Farkas, F., Gombos, M., Kovács, F. şi Klug, O., Magy. Kém. Lapja, **36**, nr. 4, apr. 1976, p. 181—185.

COSMETICĂ

Substanţe cu acţiune bactericidă utilizate în cosmetică. În continuarea studiului publicat în nr. 10, 1976 din aceeaşi revistă, articolele cuprind descrierea unor substanţe cu acţiune bactericidă utilizate în cosmetică. Pe lîngă formula combinaţiilor studiate, sînt descrise produsele în care sînt folosite şi în ce constă acţiunea bactericidă a fiecărei substanţe. În cele două articole sînt descrise 19 asemenea substanţe, studiul continuînd şi în numerele viitoare.

Schmidt, G., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **102**, nr. 13, iul. 1976, p. 365—366 şi nr. 15, aug. 1976, p. 437—440.

Producţie continuă de şampoane şi alte mijloace de îngrijire a corpului în instalaţii închise. Creşterea continuă a producţiei de şampoane şi alte preparate ca: substanţe pentru baie, paste de curăţire a mîinilor, creme, deodorante etc., necesită procedee de obţinere în care, la capacităţi mărite, să se menţină calitatea produsului, iar preţul de cost să fie cît mai scăzut. Aceste condiţii se pot obţine numai în instalaţii cu mers continuu. Pentru a demonstra avantajele unei asemenea instalaţii, articolul cuprinde schema şi o scurtă descriere a unei instalaţii cu mers continuu pentru obţinerea concomitentă a patru sorturi de şampon.

Möller, C. P. şi Casties, H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **102**, nr. 13, iul. 1976, p. 367—368.

APE REZIDUALE. POLUARE

Îndepărtarea fenolului din apele reziduale sărate din producţia fenolului. S-a studiat purificarea apelor reziduale de la producţia fenolului, avînd un conţinut de 210—240 g/l NaCl şi 300—600 mg/l fenol. Cercetările, efectuate la scara laborator şi de pilot, au arătat că purificarea se poate realiza cu succes cu ajutorul schimbătorilor de ioni de tip Amberlit, într-o instalaţie cu funcţionare continuă. După trecerea prin instalaţie, conţinutul de fenol rezidual în ape nu depăşeşte 5 mg/l.

Malinowski, M. şi Heropolitanski, R., Przem. Chem., **55**, nr. 9, sept. 1976, p. 479—482.

Problema eliminării toxicităţii în laborator şi industrie. Autorii se ocupă cu problema anihilării acţiunii toxice a diferite substanţe chimice, în vederea protejării personalului care mînuieşte aceste substanţe şi a reducerii gradului de poluare a mediului. Articolul cuprinde un tabel cu substanţe incompatibile, care, datorită reacţiilor puternice dintre ele, pot fi periculoase. Sînt indicate de asemenea metodele cele mai adecvate pentru eliminarea toxicităţii la un număr de 17 categorii de substanţe, ca: gaze toxice, hidrocarburi halogenate, mercaptani, peroxizi, persulfaţi, aldehide şi cetone, nitro- şi nitrozo-derivaţi, compuşi organofosforici şi alte substanţe de natură organică sau anorganică, cu acţiune toxică.

Lohs, K. şi Martinetz, D., Z. Chem. (Leipzig), **16**, nr. 8, aug. 1976, p. 293—303.

DIVERSE

Materiale macromoleculare noi, netrombogenice, pentru uz biomedical. În domeniul biomedical are o mare importanţă studiul materialelor macromoleculare netrombogenice, în special pentru folosirea lor pentru realizarea de organe artificiale.
Autorii au sintetizat noi copolimeri bloc, conţinînd blocuri de poliamidoamine şi blocuri de poliesteri. Segmentele poliamidoaminice au capacitatea de a adsorbi heparina, proprietate pe care o conferă copolimerului.
Se prevede posibilitatea de a obţine în scurt timp o gamă largă de copolimeri cu proprietăţi netrombogenice.

Ferruti, P., Provenţale, L., Martuscelli, E. şi Riva, F., Chim. Ind. (Milano), **58**, nr. 8, aug. 1976, p. 539—541.

Încercările pentru depirogenarea medicamentelor parentale. Medicamentele parentale trebuie să răspundă cerinţei de a fi libere de germeni vii şi de pirogene. Această de a doua cerinţă prezintă încă o serie de greutăţi. Au fost cercetate experimental diferite metode pentru depirogenarea unor soluţii de infuzie şi de injecţie. Ca cele mai adecuate s-au dovedit filtrarea cu absorbţie prin material filtrant care conţine azbest, precum şi filtrarea moleculară. Prima din aceste metode are o aplicabilitate mai limitată, pe cînd a doua pare să aibă un domeniu mai larg de aplicaţii. O metodă cu aplicabilitate universală nu există.
Sînt discutate şi alte metode de depirogenare, care dau însă rezultate mai puţin bune.

Koppensteiner, G., Krüger, D., Osmers, K., Pauli, W., Woog, H. şi Zimmermann, G., Pharm. Ind., **38**, nr. 9, sept. 1976, p. 827—831.

Ciclurile rămîn — prognozele devin mai exacte. Ciclurile de conjunctură sînt cunoscute de foarte mult timp. Ele sînt evaluate după diferite teorii şi metode. În general există o mulţime de metode şi o mulţime de cerinţe între care poate exista o combinare optimă, dar şi contrariul. Devine din ce în ce mai clar că prognozele de lungă durată nu trebuie să se bazeze numai pe o serie de parametri cunoscuţi atunci. Pe parcurs pot apare noi componente de influenţe care pot avea un rol important în problema prognozelor.

Riegel, H. J., Chem. Ind., **28**, nr. 10, oct. 1976, p. 571—573.

Rezistenţa mănuşilor de protecţie faţă de solvenţii industriali. Institutul naţional de cercetări pentru protecţia muncii din Franţa—INRS — a întreprins un studiu asupra rezistenţei mănuşilor de protecţie la solvenţii industriali şi a eficacităţii protecţiei asigurate. S-au efectuat următoarele încercări: degradarea prin cufundare în solvenţi (acţiune chimică şi mecanică asociate), permeabilitatea mănuşilor şi viteza de trecere prin mănuşă a solventului cercetat. Au fost studiaţi următorii solvenţi: tricloretilenă, percloretilenă, tricloretan, toluen, ciclohexan, acetonă, metiletilcetonă, acetat de etil, etanol. Articolul este însoţit de un tabel cu mănuşile de protecţie care au dat bune rezultate faţă de acetatul de etil, indicînd natura elastomerului din care sînt confecţionate, costul, concluziile încercărilor efectuate, ca şi unele îndrumări pentru utilizare.

Cheron, J., Travail et Sécurité, sept. 1976, p. 421—428.

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, Bucureşti, Sectorul VII

Editor şi Administrator: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40. BN R.S.R., filiala sectorului 1; abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii: de vînzare la librăriile din ţară; preţul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Departamentul export — import presă, P.O. Box 136—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/7856/1976.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 4 4304

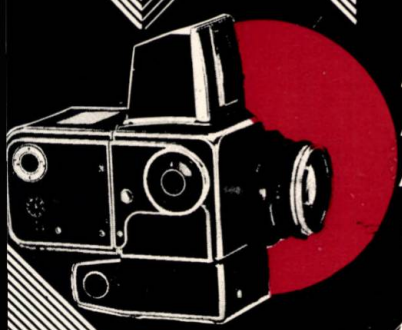
THE TÎRGU MUREŞ CHEMICAL FERTILIZER WORKS · AZOMUREŞ

MANUFACTURES AND DELIVERS

INORGANIC PRODUCTS
Anhydrous ammonia
Nitric acid
Compressed argon
Liquid hydrogen
Technical grade oxygen

CHEMICAL FERTILIZERS
Ammonium nitrate
Complex N.P.K. fertilizers
Calcium carbonate — agricultural amendament

PHOTO SENSITIVE MATERIALS ARFO
Photographic papers for duplicate and increase of pictures



ARFO · TYP
ARFO · GEN
ARFO · BROM

Photographic papers for duplicate and increase of documents

ARFO · REFLEX
ARFO · STAT

Photographic papers for oscillographic, seismographic and polarographic records, and for electro-cardiographic, electro-encephalographic, electro-miocardiographic, etc. records in medicine.

ARFO · GRAF in miscellaneous assortments.

FILMS: — MEDICAL RADIOGRAPHIC FILM ARX-2
— INDUSTRIAL RADIOGRAPHIC FILM FOR GAMMA FAULT DETECTION

Photo amateurs! You will obtain good quality images using ARFO photographic paper *

Producer: AZOMUREŞ
Combinatul de îngrăşăminte chimice
Str. Gh. Doja nr. 300
Phone: 33099—33699; Telex: 035—246
Cables: AZOMUREŞ — Tîrgu Mureş

PRODUCER

PETROCHEMICAL WORKS PITEȘTI ROMANIA

127, Șos. Giurgiului
Telephone: 32049; Telex: 018236

romanian carbon black

obtained by up-to-date technological proceedings, in various assortments with low or high structure, used in:

● *synthetic rubber processing industry*

ensuring increased resistance to abrasion, good vulcanization speed and high elasticity modulus for the manufacturing in optimum conditions of all types of tyres and of a various range of technical rubber items and consumer goods;

● *dyestuff industry*

being an excellent pigment with good light and weather fastness.

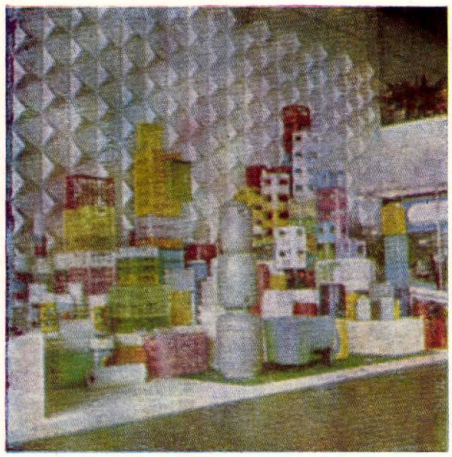
EXPORTER

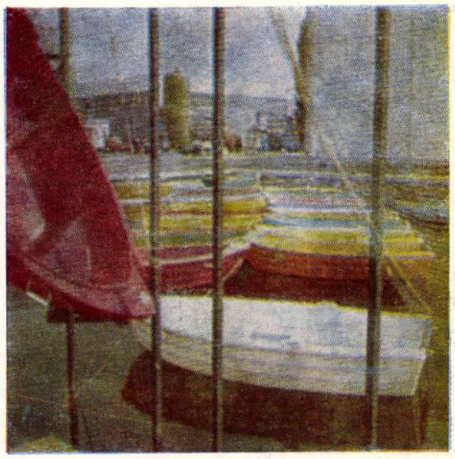
CHIMIMPORTEXPORT

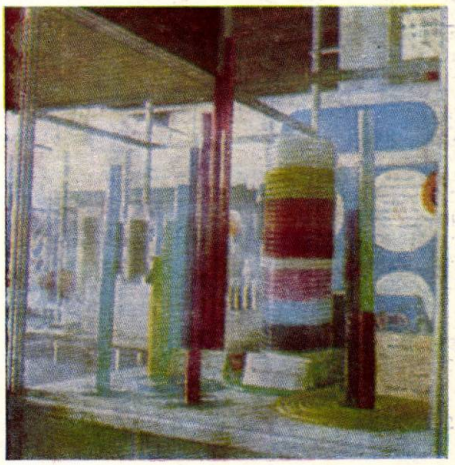
10, Republicii Bvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011185
P.O.B.: 525
Cables: CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest - ROMANIA

The Romanian plastics processing industry

achieves through its specialized enterprises in Bucharest, Iași and Buzău, a wide range of products destined to industry, transports, agriculture and consumer goods.





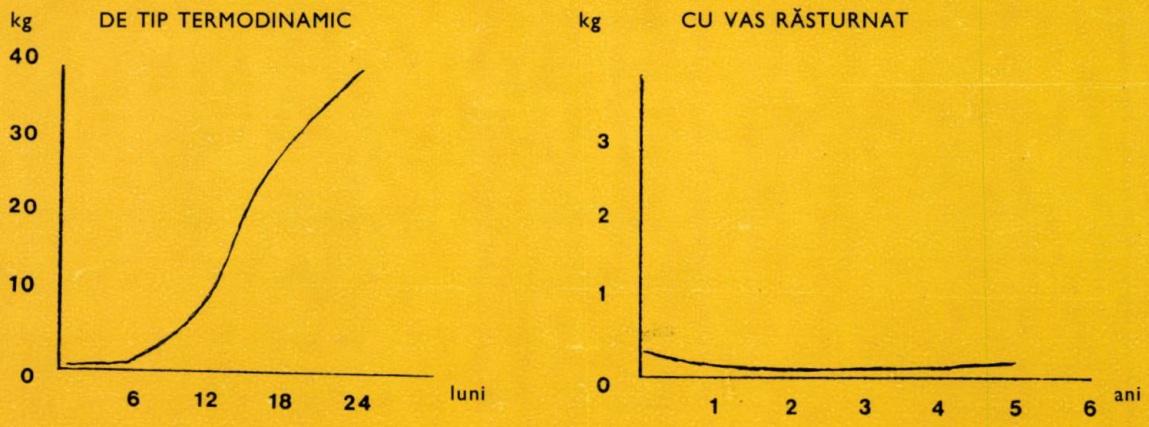


The processed plastics materials appreciated for their high quality are exported through

DANUBIANA

Specialized Foreign Trade Company
202 A, Spl. Independenței • Telephone: 49 50 10, 49 50 60
• Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ-R

Pierderi de abur



Ce fel de oale de condens doriți să folosiți?

Ori de cîte ori alegeți oale de condens, țineți minte că într-o zi ele tot vor trebui înlocuite, bineînțeles, cu cît mai tîrziu cu atît mai bine. Și cel mai bine ar fi să alegeți o oală de condens cu vas răsturnat Armstrong.
Comparați, de exemplu, costurile unei oale de condens cu vas răsturnat de tip Armstrong 1010, garantată pentru TREI ANI, cu orice alt tip: o veți păstra oare trei ani?

Pentru informații suplimentare vă rugăm să vă adresați direct firmei:

ARMSTRONG MACHINE WORKS S.A.
B — 4400 HERSTAL — BELGIA
Telex 41677

CATALOGUL NOSTRU DE EXPORT CUPRINDE: oale de condens, filtre, separatoare de aer, separatoare de lichide, ventile de aer, condensatori de abur, ventile pentru reducerea presiunii, ventile de reglare, ventile de reglare cu 3 căi, regulatoare de temperatură, aparatură pneumatică și electronică, încălzitoare de apă cu abur.

PUBLICOM

SĂPTĂMÎNA TEHNICII AUSTRIECE

Camera Federală de Comerț a Austriei, în colaborare cu Camera de Comerț și Industrie a Republicii Socialiste România, organizează în perioada 28 martie — 1 aprilie 1977 «SĂPTĂMÎNA TEHNICII AUSTRIECE» care se va desfășura la hotelul Inter continental din București.
În cadrul acestei manifestări vor fi prezentate următoarele conferințe din domeniul industriei chimice:

3. Construcții rezistente la foc pentru instalații din rafinării și industria petrochimică — 31.03.1977, ora 9,00, sala A
5. Mașini pentru confecționarea ambalajelor, sacilor țesuți și tricotați din poliolefine — 31.03.1977, ora 9,00, sala B
6. Noi aparate pentru controlul fibrelor: Vibroscop și Vibrodin — 1.04. 1977, ora 9,00, sala A
7. Extruderea de materiale din PVC dur — 31.03.1977, ora 14,30, sala A
8. Utilizarea sistemului de arzător DUMAG pentru nămol cu valorificarea calorică a unor deșeuri lichide speciale în scopul protecției mediului înconjurător — 1.04.1977, ora 10,30, sala A
12. Instalații moderne automate pentru prelucrarea prin injecție a materialelor termoplaste și termorigide, inclusiv a elastomerilor — 31.03. 1977, ora 12,30, sala A
13. Construcții și ancorări de siguranță în subteran din rășini sintetice; aplicări de straturi din rășini sintetice — 31.03.1977, ora 12,00, sala B
14. Dozare, măsurare și reglare în procesele tehnologice — 31.03.1977, ora 10,30, sala A
16. Epurarea catalitică și termică a aerului viciat; procedee, utilizări și rentabilitate — 1.04.1977, ora 12,30, sala A
17. Epurarea biologică în mai multe trepte a apelor reziduale cu încărcare mare din industria chimică — 1.04.1977, ora 9,00, sala B
18. Arderea deșeurilor industriale în cuptoare tubulare rotative — 1.04. 1977, ora 11,00, sala B
19. Armături acționate manual și automat pentru conducte energetice și tehnologice. Indicatoare de nivel pentru lichide și materiale IT — 28.03 1977, ora 11,00, sala B
22. Stadiul actual în prelucrarea prin injecție a unor materiale termoplaste spumante, cu unul sau mai multe componente — 1.04.1977, ora 14,30, sala B
23. Pompe centrifugale cu melci pentru înălțimi mici de aspirație — 1.04. 1977, ora 14,30, sala A
33. Aparate și echipamente pentru distribuirea și reglarea presiunii gazelor. Noutăți în domeniul aparaturii de măsură și control — 30.03.1977, ora 12,30, sala A
34. Oțeluri și aliaje speciale pentru utilizarea în tehnica nucleară și a construcțiilor de aparate pentru industria chimică — 29.03.1977, ora 13,00, sala A
35. Proiectarea și producția de echipamente pentru instalații de polietilenă de înaltă presiune — 29.03.1977, ora 9,00, sala A
39. Aerisirea și degazarea unor lichide cu ajutorul dispersorului Vogelbusch — 30.03.1977, ora 9,00, sala A
40. Procedee moderne de fosfatare pentru deformarea la rece. Prelucrare prin trecere pe linia de patentare — 30.03.1977, ora 14,00, sala B
42. Echipamente și utilaje pentru instalații de tratare a apei — 30.03.1977, ora 11,00, sala A

Invitațiile de participare la conferințe se pot solicita prin intermediul întreprinderilor dvs. (precizînd indicativul conferinței și numărul de participanți) la PUBLICOM, Bd. N. Bălcescu nr. 22, București — 70122, telefon 14.75.35, telex 011 — 374 CAMROM.

PUBLICOM

ROMANIAN MEDICINAL DRUGS

PHARMACEUTICAL SUBSTANCES

ALKALOIDS FROM BELLADONA, ANALGESICS, ANTIPYRETICS, ANTIRHEUMATICS, ANAESTHETICS, ANTI-ATHEROGENIC SUBSTANCES, FERMENTATION ANTIBIOTICS, SEMI-SYNTHESIS ANTIBIOTICS

ANTIDIABETIC SUBSTANCES, DIGITALIC GLYCOSIDES, BACTERIOSTATIC SULPHAMIDES, DIURETIC SULPHAMIDES

TRANQUILLIZERS, TUBERCULOSTATICS, VITAMINS

PHARMACEUTICAL SPECIALITIES

ANTIBIOTICS, SULPHAMIDES, TUBERCULOSTATICS, FUNGICIDES, ANTITRICOMONAL DRUGS, ANTIDIABETIC DRUGS, ANTEHYPOPHYSAL AND THYROIDAL HORMONES

ENZYMES, VITAMINS, HYPOCHOLESTEROLEMIA-INDUCING DRUGS, ANOREXIC DRUGS, ANTI-ALLERGIC AND CALCIUM THERAPY, TONICS, TROPHICS, RECONSTITUENTS, ANTI-PARKINSON DRUGS, TRANQUILLIZERS, ANALGESICS, ANTIPYRETICS, ANTIRHEUMATICS

PARASYMPATHICOLYTICS-SPASMOLYTICS, LOCAL ANAESTHETICS, ANTI-TUSSIVE DRUGS, CARDIOTONICS, ANTI-ANAEMIC DRUGS

ANTICOAGULANTS, DIURETICS, DIGESTIVE ENZYMES, INTESTINAL ANTISEPTICS, CHOLERETICS

ORIGINAL ROMANIAN DRUGS

GEROVITAL H ®, ASLAVITAL ®, ETO ®, FOLCISTEINA U ®, GASTROFIBRAN ®, PELOX ®, MICROTABLETS FOR ANTIBIOGRAMS, STREVITAL

Exporter
CHIMIMPORTEXPORT
10, Republicii Bvd; Telephone: 160636; Telex: 011184, 011185
P.O.B.: 525; Cables: CHIMIMPORTEXPORT ✧ Bucharest — ROMANIA

THE INTERNATIONAL CHEMISTRY SHOW

in the frame of spring session TIBCO '77–May 7–15

Bucharest–ROMANIA

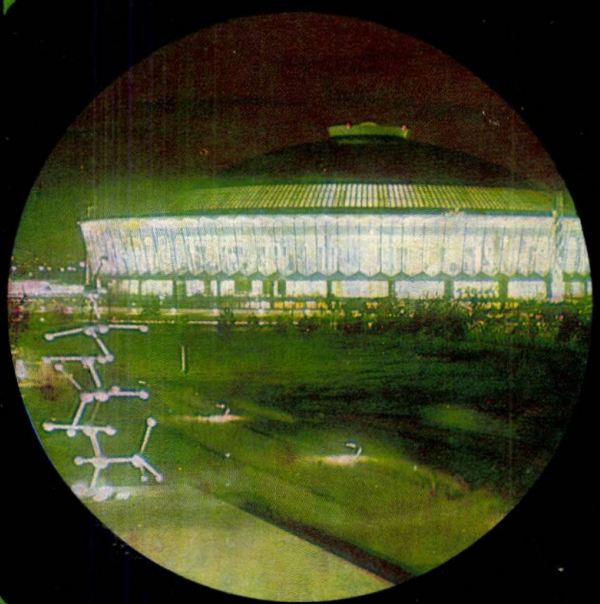
GROUPS OF PRODUCTS:

- Machinery, equipment and installations for the chemical, plastics and rubber industry, relevant licences, patents, know-how, specialist literature

- Measuring, control and supervision machines and apparatus, laboratory installations and apparatus

- Chemicals (chlorosodium products, reagents, lacquers and paints, inks, chemical fertilizers and pesticides); Pharmaceuticals, dental material

- Raw materials for the chemical, petrochemical and pharmaceutical industry; Plastic articles for industrial use and consumer goods, rubber articles,tyres; Cosmetics and perfumery, soaps; Oils, lubricants, paraffin, ceresine; Photographic materials, packings for chemicals



tibco

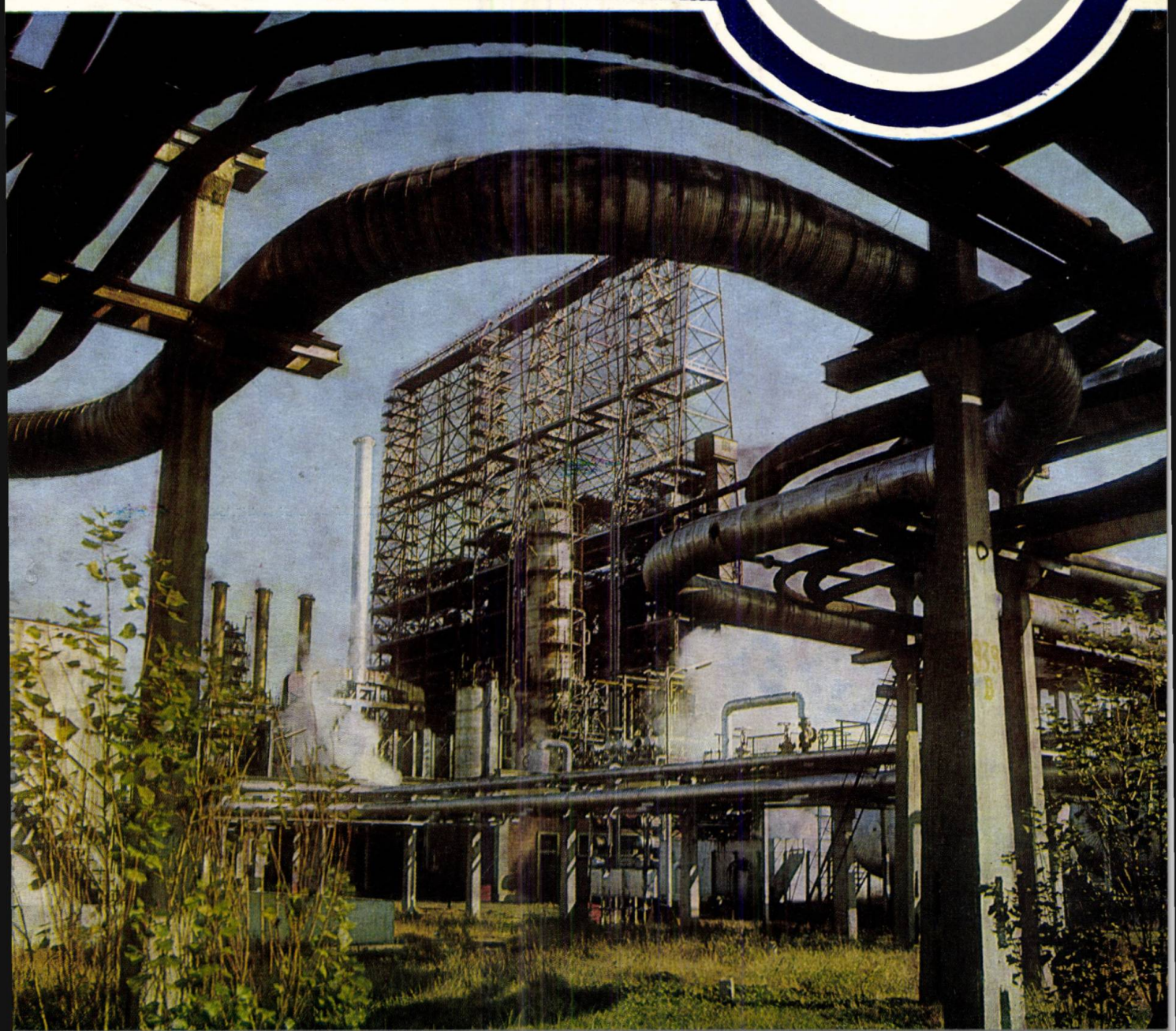
E1446

ROMERALVA

revista de chimie

- chimie
- inginerie chimică
- utilaj chimic

• februarie 1977 • 2 • vol. 28 • pag. 105–208 •



• INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE • BUCURESTI-ROMANIA •

The Romanian paints and varnishes industry produces by its up-to-date units POLICOLOR-Bucharest, AZUR-Timişoara and SINTEZA-Oradea

- about 2200 grades of paints and varnishes on oil and synthetic resins basis, with wide utility in industry and as consumer goods

- about 750 grades of printing inks.

A great deal of these products are exporte to 20 countries throughout the world

CHIMIMPORTEXPORT

10, Republicii Bvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011185
P.O.B.: 525
Cables: CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA

CHIMIMPORTEX
BUCURESTI

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖNYVTÁRA

revista de chimie

- chimie
- inginerie chimică
- utilaj chimic

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

februarie 1977 • 2 • vol. 28 • pag. 105–208

* * *
O nouă vizită de lucru a tovarășului Nicolae Ceaușescu

S. RAȘEEV și B. OLTEANU
Izomerizarea catalitică a hidrocarburilor alchil-aromatice C_8. I. Izomerizarea catalitică în prezența catalizatorilor monofuncționali acizi și a catalizatorilor bifuncționali 111

C. LUCA, I. PETRARIU și M. DIMA
Polielectroliți liniari cuaternari de amoniu cu atomul de azot integrat în catena macromoleculară principală 117

FL. URSEANU, L. NEGOIȚĂ, V. ZDRENȚU și GH. TROSCA
Sinteze de noi coloranți cu structură antrachinonică 122

A. IOVI, V. URDEA, C. HAIDUC și GH. PÂRLEA
Studii asupra procesului de obținere a îngrășămintelor complexe 127

P. GLÜCK, L. FILIPESCU, M. CARAGEA și A. MARIAN
Cauzele și factorii agravanți ai colorării soluțiilor apoase de carbonat de sodiu 130

ST. PETRESCU, V. PETRESCU, S. STERNBERG și D. ȘTEFĂNESCU
Studiu comparativ privind adsorbția clorului pe electrodul de cărbune activ și semiactiv în amestecul de săruri topite de AgCl–KCl la 400°C 136

R. MIHAIL și GR. BOZGA
Simularea regenerării catalizatorilor în strat fix 140

ȘT. UNGUREANU și I. CURIEVICI
Simularea pe calculator a funcționării unei instalații multietajate de evaporare 148

V. GHEORGHIU
Determinarea modelului matematic al reactorului de carbonatare, din liniile de sodă amoniacală, în vederea automatizării. I 155

S. PORNEALĂ
Instalații frigorifice prin absorbție în două trepte cu două medii răcite 160

A. MARINESCU și EM. BAY
Cercetări privind realizarea depunerilor autocatalitice de nichel-bor prin reducere chimică 164

G. MÎNDRU, E. POPESCU, A. MUNTEANU și C. SABĂU
Cercetări privind influența tratamentului suprafeței asupra coroziunii în apă presurizată a aliajului Zircaloy-4 168

F. SĂNDESCU
Determinarea concentrației de avivaj în băile de avivare a fibrelor acrilice 173

V. DUMITRESCU și N. DUMITRESCU
Studiul spectrofotometric al formării complecșilor molibdenului cu reactivi polifenolici 177

A. BLAZSEK-BODÓ, V. SIMÓ și I. KISS
Dozarea derivaților benzodiazepinici prin reacții de diazotare 181

L. VLĂDESCU, GR. POPA și G. DRICU
Metode de analiză rapidă a argilelor și a calcarelor cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni 184

SCURTE COMUNICĂRI

GH. BALICA și H. PÎRVĂNESCU
O nouă metodă de dozare spectrofotometrică a acidului *p*-aminohipuric (PAH) 186

Perfecționare profesională Modelarea reactoarelor solid-gaz în strat fluidizat. II. Modele care consideră compoziția fazei gazoase variabilă 187 ● Noutăți pe meridiane 193 ● Din țările socialiste 197 ● Documentare 200 ● Cronică 192 ● Recenzii 126, 135, 154 ● Brevete 167, 172

COPERTA: Combinatul petrochimic Brazi. Vedere parțială

CONTENTS

* * *

A New Working Visit Paid by Comrade Nicolae Ceauşescu

S. RAŞEEV, B. OLTEANU

Catalytic isomerization of the aromatic-alkyl hydrocarbons C_8. I. Catalytic isomerization in presence of monofunctional acid catalysts and of bifunctional catalysts. 111

C. LUCA, I. PETRARIU, M. DIMA

Ammonium linear quaternary polyelectrolytes with the nitrogen atom integrated in the main macromolecular chain. 117

FL. URSEANU, L. NEGOIŢĂ, V. ZDRENŢU, GH. TROSCA

Syntheses of new dyes with anthraquinonic structure 122

A. IOVI, V. URDEA, C. HAIDUC, G. PÂRLEA

Study on the obtention process of complex fertilizers 127

P. GLÜCK, L. FILIPESCU, M. CARAGEA, A. MARIAN

The causes and the aggravating factors of the colouring of aqueous sodium carbonate solutions 130

ST. PETRESCU, V. PETRESCU, S. STERNBERG, D. STEFĂNESCU

Comparative study on the chlorine adsorption on the active and semiactive carbon electrode in the AgCl—KCl melted mixture at 400°C 136

R. MIHAIL, GR. BOZGA

The simulation of catalyser regeneration in fixed layer 140

ŞT. UNGUREANU, I. CURIEVICI

The simulation on a computer of the functioning of a multi-levelled evaporation plant 148

V. GHEORGHIU

The determination of the mathematical model of a carbonation reactor from the ammoniacal soda lines with a view to automation. I 155

S. PORNEALĂ

Refrigerating plants with stage absorption and two cooled media 160

A. MARINESCU, E. BAY

Researches concerning the obtention of autocatalytic deposits of nickel-boron through chemical reduction 164

C. MÎNDRU, E. POPESCU, A. MUNTEANU, C. SABĂU

Research concerning the influence of the surface treatment on the corrosion in pressurized water of the Zircaloy-4 alloy 168

F. SĂNDESCU

The determination of the avivage concentration in avivation baths of chemical fibres 173

V DUMITRESCU, N. DUMITRESCU

Spectrophotometric study of molybdenum compounds formation with polyphenolic reactors 177

A. BLASZEK-BODÓ, V. SIMO, I. KISS

The proportioning of the benzodiazepinic compounds through the diazotation reactions. 181

L. VLĂDESCU, GR. POPA, G. DRICU

Rapid analysis methods of the clays and of the limestones by means of ion exchanger resins 184

BRIEF REPORTS

GH. BALICA, H. PÎRVĂNESCU

A new spectrophtometric determination method of the *p*-aminohipuric acid 186

Those interested in getting in touch with the authors are invited to address to: Revista de Chimie, Calea Plevnei, 139, Bucureşti, România C.P. 2010

COVER: The Brazi Petrochemical Combine. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Новыи визит товарища Николае Чаушеску

С. РАШЕЕВ, Б. ОЛТЯНУ

Каталитическая изомеризация алкилароматических углеводородов C_8. I. Каталитическая изомеризация в присутствии кислых монофункциональных и бифункциональных катализаторов. 111

К. ЛУКА, И. ПЕТРАРИУ, М. ДИМА

Линейные четвертичные полиэлектролиты аммония с атомом азота, интегрированным в главную макромолекулярную цепь. 117

ФЛ. УРСЯНУ, Л. НЕГОИЦЭ, В. ЗДРЕНЦУ, Г. ТРОСКА

Синтезы новых красителей с антрахиноновой структурой 122

А. ЙОВИ, В. УРДЯ, К. ХАЙДУК, Г. ПЫРЛЯ

Исследования процесса получения комплексных удобрений 127

П. ГЛЮК, Л. ФИЛИПЕСКУ, М. КАРАДЖА, А. МАРИАН

Причины и факторы, способствующие окрашиванию водных растворов углекислого натрия 130

ШТ. ПЕТРЕСКУ, В. ПЕТРЕСКУ, С. ШТЕРНБЕРГ, Д. ШТЕФЭНЕСКУ

Сравнительное исследование адсорбции хлора активным и полуактивным угольным электродом в смеси расплавленных AgCl—KCl при 400 °C 136

Р. МИХАИЛ, ГР. БОЗГА

Симулирование восстановления катализаторов в неподвижном слое 140

ШТ. УНГУРЯНУ, И. ГУРЕВИЧ

Симулирование на вычислительном устройстве функционирования многоэтажной испарительной установки 148

В. ГЕОРГИУ

Определение математической модели карбонизационного реактора линий аммиачной соды, с целью автоматизации. I 155

С. ПОРНЯЛЭ

Холодильные установоки путем двухступенчатой абсорбции, с двумя охлажденными средами 160

А. МАРИНЕСКУ, ЭМ. БАЙ

Исследования относительно осуществления автокаталитических осаждений никеля-бора путем химического восстановления 164

Г. МЫНДРУ, Е. ПОПЕСКУ, А. МУНТЯНУ, К. САБЭУ

Исследование влияния обработки поверхности на коррозию сплава Zircaloy-4 в напорной воде 168

Ф. СЭНДЕСКУ

Определение концентрации восстановления цветов в ванне для акриловых волокон 173

В. ДУМИТРЕСКУ, Н. ДУМИТРЕСКУ

Спектрофотометрическое исследование образования комплексных соединений молибдена с полифенольными реактивами 177

А. БЛАСЕК-БОДО, В. СИМО, И. КИСС

Дозировка бензодиазепиновых производных путем реакций диазотирования 181

Л. ВЛЭДЕСКУ, ГР. ПОПА, Г. ДРИКУ

Методы скоростного анализа глин и известняков с помощью ионнообменных смол 184

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Г. БАЛИКА, Х. ПЫРВЭНЕСКУ

Новый метод спектрофотометрической дозировки *p*-аминогипуровой кислоты 186

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, 139, Bucureşti, România C.P. 2010

ОБЛОЖКА: Нефтехимическии комбинат в Бразь. Деталь

INHALT

* * *

Neuer Arbeitsbesuch des Genossen Nicolae Ceauşescu

S. RAŞEEV, B. OLTEANU

Katalytische Isomerisation der aromatischen Akyl-Kohlenwasserstoffe C_8. I. Katalytische Isomerisation in Anwesenheit sauerer einfunktioneller und zweifunktioneller Katalysatoren 111

C. LUCA, I. PETRARIU, M. DIMA

Quaternäre lineare Ammonium-Polyelektrolyten mit dem, in der makromolekulären Hauptkette integriertem Atom 117

FL. URSEANU, L. NEGOIŢĂ, V. ZDRENŢU, GH. TROSCA

Synthese neuer Farbstoffe mit Anthrachinstruktur 122

A. IOVI, V. URDEA, C. HAIDUC, G. PÂRLEA

Untersuchungen in bezug auf den Gewinnungsprozess komplexer Düngemittel 127

P. GLÜCK, L. FILIPESCU, M. CARAGEA, A. MARIAN

Ursachen und Faktoren mit negativem Einfluss auf die Färbung der wässrigen Natriumkarbonatlösungen 130

ST. PETRESCU, V. PETRESCU, S. STERNBERG, D. ŞTEFĂNESCU

Vergleichstudie in bezug auf die Adsorbtion des Chlors auf Elektroden aus aktiver und halbaktiver Kohle in geschmolzenem Gemisch AgCl–KCl bei 400°C 136

R. MIHAIL, GR. BOZGA

Simmulation der Katalysatorenregenerierung in Festschicht 140

ŞT. UNGUREANU, I. CURIEVICI

Betriebs-Simmulation einer mehrstöckigen Verdampfungsanlage am Rechner 148

V. GHEORGHIU

Bestimmung des mathematischen Modells des Karbonationsreaktors im Herstellungsfluss des Ammoniakal-Sodas im Hinblick auf die Automation. I 155

S. PORNEALĂ

Kühlanlagen mit zweistufiger Absorbtion und zwei Kühlmitteln 160

A. MARINESCU, EM. BAY

Forschungen in bezug auf die autokatalytische Absetzung des Nickelbors durch chemische Reduktion 164

G. MÎNDRU, E. POPSCU, A. MUNTEANU, C. SABĂU

Forschungen in bezug auf den Einfluss der Oberflächenbehandlung auf die Korrosion der Legierung Zircaloy-4 in verdichtetem Wasser 168

F. SĂNDESCU

Bestimmung der Avivagekonzentration im Avivagebad für Akrylfasern 173

V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU

Spektrophotometrische Untersuchung der Bildung der Molybdänkomplexe mit Polyphenolreagens 177

A. BLAZSEK-BODO, V. SIMO, I. KISS

Dosierung der Benzoldiazepinderivate durch Diazotatreaktionen 181

L. VLĂDESCU, GR. POPA, G. DRICU

Methoden der Schnellanalyse für Ton und Kalkstein durch Ionenaustauschharze 184

KURZREFERATE

GH. BALICA, H. PÎRVĂNESCU

Neue spektrophotometrische Dosierungsmethode der *p*-Aminohippursäure (PAH) 186

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei, 139, Bucureşti, România C.P. 2010

TITELBLATT: Petrochemisches Kombinat, Brazi. Teilansicht

SOMMAIRE

* * *

Une nouvelle visite du travail de Camarade Nicolae Ceauşescu

S. RAŞEEV, B. OLTEANU

Isomérisation catalytique des hydrocarbures alkylaromatiques. C_8. I. Isomérisation catalytique en présence des catalyseurs monofonctionnels acides et des catalyseurs bifonctionnels 111

C. LUCA, I. PETRARIU, M. DIMA

Polyélectrolytes quaternaires linéaires d'ammonium avec l'atome d'azote intégré dans la chaîne macromoléculaire principale 117

FL. URSEANU, L. NEGOIŢĂ, V. ZDRENŢU, GH. TROSCA

Synthèses de nouveaux colorants à structure anthraquinonique 122

A. IOVI, V. URDEA, C. HAIDUC, GH. PÂRLEA

Études concernant le processus d'obtention des engrais complexes 127

P. GLÜCK, L. FILIPESCU, M. CARAGEA, A. MARIAN

Les causes et les facteurs aggravants de la coloration des solutios aqueuses de carbonate de sodium 130

ST. PETRESCU, V. PETRESCU, S. STERNBERG, D. ŞTEFĂNESCU

Étude comparative sur l'adsorption du chlore sur l'électrode de charbon actif et semiactif dans la mixture fondue AgCl–KCl à 400°C 136

R. MIHAIL, GR. BOZGA

La simulation de la régénération des catalyseurs en couche fixe 140

ST. UNGUREANU, I. CURIEVICI

La simulation sur un calculateur de fonctionnement d'une installation d'évaporisation à plusieurs niveaux 148

V. GHEORGHIU

La détermination du modèle mathématique du réacteur de carbonatation dans les lignes de soude ammoniacale pour l'automatisation. I 155

S. PORNEALĂ

Les installations frigorifiques avec absorption en deux stages et deux milieux refroidis 160

A. MARINESCU, EM. BAY

Recherches concernant l'obtention des dépôts autocatalytiques de nickel-bore par réduction chimique 164

C. MÎNDRU, E. POPESCU. A. MUNTEANU, C. SABĂU

Recherches concernant l'influence du traitement de la surface sur la corrosion dans l'eau préssurisée de l'alliage Zircaloy-4 168

F. SĂNDESCU

La détermination de la concentration d'avivage dans les bains d'avivation des fibre chimiques 173

V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU

Étude spectrophotométrique de la formation des complexes de molybdenum avec des réactifs polyphénoliques 177

A. BLAZSEK-BODÓ, V. SIMÓ, I. KISS

Le dosage des dérivés benzodiazépiniques par des réactions de diazotation 181

L. VLĂDESCU, GR. POPA, G. DRICU

Méthodes d'analyse rapide des argiles et des calcaires à l'aide des résines échangeuses de ions 184

BRÈVES COMMUNICATIONS

GH. BALICA, H. PÎRVĂNESCU

Une nouvelle méthode de dosage spectrophotométrique de l'acide *p*-aminohipurique (PAH) 186

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, România C.P. 2010

LA COUVERTURE: Le Combinat Pétrochimique de Brazi. Vue partiel

O nouă vizită de lucru a tovarășului Nicolae Ceaușescu

În obiectiv: analiza unor importante aspecte ale muncii pentru înfăptuirea măsurilor stabilite de conducerea partidului privind creșterea eficienței producției și investițiilor în domeniul chimiei și altor ramuri ale economiei naționale

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, a analizat, la 28 ianuarie, importante aspecte ale muncii pentru înfăptuirea măsurilor stabilite de conducerea partidului privind creșterea eficienței producției și investițiilor în unele ramuri ale economiei naționale.

Au participat tovarășa Elena Ceaușescu, tovarășii Gheorghe Cioară, Lina Ciobanu, Ion Dincă, Emil Drăgănescu, Ion Ioniță, Gheorghe Oprea, Vasile Patineț, Ion Ursu, Aurel Duma, precum și Angelo Miculescu și Mihai Marinescu, viceprim-miniștri ai guvernului.

*

Înscriindu-se în contextul preocupărilor constante ale tovarășului Nicolae Ceaușescu pentru aplicarea în cele mai bune condiții a hotărîrilor celui de-al XI-lea Congres al partidului referitoare la sporirea continuă a eficienței întregii activități economice, la progresul mai rapid al întregii țări, această nouă întîlnire a secretarului general al partidului cu membri ai conducerii unor ministere, cu specialiști din diferite domenii a avut ca obiect analiza celor mai potrivite modalități de realizare, la scara unor importante ramuri industriale, a concluziilor Plenarei din 2—3 noiembrie 1976 a C.C. al P.C.R., ale consfătuirilor de lucru de la C.C. al P.C.R. din ultima parte a anului trecut.

În cadrul unei ample și cuprinzătoare prezentări, organizate în pavilionul central al Complexului expozițional din Piața Scînteii, au fost înfățișate rezultatele concrete obținute pe linia reducerii continue a consumurilor de materii prime și materiale, folosirii raționale și valorificării superioare a acestora, ca și a produselor secundare și auxiliare, a economisirii energiei și combustibililor prin elaborarea tehnologiilor adecvate de execuție, capabile să asigure o eficiență economică și o productivitate superioare. Au fost supuse analizei sectoarele: mine, petrol, geologie; energie electrică; agricultură și industrie alimentară; industrie ușoară; chimie; construcții.

Analiza problemelor prioritare ale acestui cincinal pentru industria chimică a constituit o parte a acestui dialog de lucru al tovarășului Nicolae Ceaușescu cu factori de răspundere din principalele ramuri economice. Încă de la început s-a reliefat că hotărîrile recentei plenare a C.C. al P.C.R., din noiembrie 1976, indicațiile și recomandările secretarului general al partidului au stat la baza unor programe prioritare de introducere a progresului tehnico-științific în toate sectoarele industriei chimice, de valorificare superioară a tuturor resurselor și gospodărirea cu maximă eficiență a materiilor prime și materialelor, a energiei și combustibililor. Tovarășul Nicolae Ceaușescu a fost informat că prin reducerea consumurilor de materii prime, materiale, energie electrică și combustibil, prin creșterea duratei de folosire a fondurilor fixe, industria chimică va realiza în perioada 1977—1980 economii în valoare de 36,5 miliarde lei, iar prin adoptarea unor noi soluții în proiectarea instalațiilor industriale se vor economisi în aceeași perioadă 121 000 tone ciment și peste 30 000 tone oțel, profile metalice și tablă.

Secretarul general al partidului a apreciat preocupările existente în unitățile ministerului de resort pentru introducerea unor tehnologii avansate, cu un consum energetic mai redus și obținerea unor produse cu caracteristici superioare. Secretarul general al partidului a subliniat în dese rînduri că rezultatele și preocupările relevate în cadrul acestei analize demonstrează că în industria chimică există importante rezerve de ridicare a eficienței economice și în special de reducere a consumurilor de materii prime și energetice. În acest context, tovarășul Nicolae Ceaușescu a indicat să se analizeze foarte realist randamentul unor instalații mai vechi, iar acolo unde este cazul acestea să fie înlocuite sau reprofilate, pentru a se menține pasul cu cele mai noi realizări în acest domeniu.

Astfel de rezerve există în procesele de fabricație a amoniacului, a polietilenei de înaltă presiune, a sodei. Analiza randamentului, eficienței trebuie începută de la fiecare motor și instalație în parte și apoi continuată într-un plan superior, acela al concepției generale a complexelor procese de fabricație — a arătat tovarășul Nicolae Ceaușescu, subliniind că problema reducerii consumurilor, în general, este esențială în chimie. În același timp, rezervele cele mai mari există în însăși gîndirea tehnică, ce trebuie să conducă la realizarea, într-un proces permanent, de tehnologii moderne, originale, de mare eficiență.

Analizînd cu specialiștii caracteristicile unor soluții ingenioase realizate în domeniul industriei chimice, tovarășul Nicolae Ceaușescu a subliniat că aceste realizări arată posibilitățile mari de reducere a consumurilor energetice și de materii prime care

încă există. Trebuie să valorificăm tot ceea ce se poate valorifica. Pe aceeași linie a bunei gospodăriri a tuturor resurselor, secretarul general al partidului a cerut, între altele, organizarea mai judicioasă a recuperării unor produse uzate, cum ar fi uleiurile, regenerarea acestora după tehnologii deja existente și reintroducerea lor în circuitul industrial. Preocuparea pentru valorificarea superioară a gazelor naturale, a arătat tovarășul Nicolae Ceaușescu, trebuie să fie completată de efortul pentru înlăturarea pierderilor de gaze, începînd de la schelele de extracție.

Un loc aparte l-a constituit analiza obiectivelor prioritare ale cercetării în domeniul chimiei, a contribuției acesteia la creșterea gradului de valorificare a materiilor prime indigene, la reducerea generală a consumurilor. Secretarul general al partidului a apreciat eforturile specialiștilor din unitățile Institutului central de cercetări chimice pentru realizarea încă din faza de proiectare a unor indicatori superiori de eficiență economică, a unor produse de înaltă tehnicitate, care demonstrează în acest sens rolul de bază al cercetării și proiectării în realizarea programelor și sarcinilor industriei chimice în acest cincinal al revoluției tehnico-științifice.

Apreciind, în general, rezultatele obținute în domeniul modernizării tehnologiilor, fluxurilor tehnologice, produselor, al reducerii consumurilor, tovarășul Nicolae Ceaușescu a subliniat că specialiștii din industria chimică trebuie să manifeste o preocupare sporită în direcția creșterii productivității muncii, care, în acest cincinal, trebuie să se dubleze. Și aici analiza trebuie adîncită pînă la fiecare fază a procesului tehnologic, la fiecare operație.

★

În încheierea vizitei, cadrele de conducere și specialiștii din ministere și alte organe centrale care au participat la acest nou dialog de lucru au exprimat satisfacția lor pentru atenția pe care tovarășul Nicolae Ceaușescu o acordă muncii și activității lor, hotărîrea colectivelor de muncă din aceste sectoare de a înfăptui întocmai indicațiile primite, toate sarcinile ce le revin în acest cincinal al afirmării plenare a revoluției tehnico-științifice, cu convingerea că în felul acesta își vor spori contribuția la traducerea în viață a politicii partidului de dezvoltare în ritm susținut a economiei țării, de ridicare necontenită a nivelului de trai și de civilizație al poporului.

* * *

Chemarea la întrecere socialistă a Combinatului de fibre sintetice-Săvinești către toate unitățile din industria chimică

Colectivul Combinatului de fibre sintetice-Săvinești păşeşte în cel de-al doilea an al cincinalului afirmării revoluției tehnico-științifice în economia românească, însufleţit de hotărîrea fermă de a înfăptui sarcinile ce-i revin din măreţul program de dezvoltare economico-socială a patriei noastre stabilit de Congresul al XI-lea al partidului, de a transpune în practică indicațiile Secretarului general al partidului, tovarăşul Nicolae Ceauşescu, la Plenara Comitetului Central din noiembrie şi la Consfătuirea de lucru din decembrie 1976.

Acționînd cu abnegație şi înaltă responsabilitate pentru realizarea exemplară a angajamentelor luate în întrecere, Combinatul nostru a raportat în anul 1976 realizarea peste prevederile planului a unei producții globale de 482 milioane lei concretizată în 2 900 tone fibră melană, 180 tone fibră relon, 110 tone rețele cord şi fire tehnice relon, 3 100 tone acid sulfuric etc. Sporul de producție s-a realizat în totalitate pe seama creşterii productivității muncii.

Animat de dorința de a contribui la realizarea şi depăşirea sarcinilor sporite ale planului național unic pe anul 1977, colectivul de muncitori, ingineri, tehnicieni, economişti din Combinatul de fibre sintetice-Săvinești, în frunte cu comuniştii, cheamă la întrecere socialistă unitățile din industria chimică şi se angajează:

1. Să realizeze, peste prevederi, o producție globală de 200 milioane lei, concretizată în:

● 1 500 tone fibră melană; ● 100 tone fibră relon; ● 50 tone fire relon textile; ● 50 tone corzi pentru perii; ● 20 tone bare poliamidice; ● 1 500 tone acid sulfuric; ● 2 400 tone tetracloretan; ● 1 200 tone îngrăşăminte cu azot 100 la sută substanță activă; ● 50 tone acid adipic.

În acest scop:

— Vom folosi mai bine suprafețele de producție existente şi vom realiza prin autoutilare peste plan maşini şi utilaje în valoare de peste 2 milioane lei.

— Vom creşte indicii de utilizare a capacităților instalate prin prelungirea cu 1 la sută a duratei de funcționare a instalațiilor între două reparații; creşterea cu 1,5 la sută a randamentelor pe diverse faze de fabricație; îmbunătățirea ritmicității în aprovizionarea tehnico-materială.

— Vom scurta cu două luni perioada de atingere a parametrilor proiectați la capacitatea de 5 000 tone/an fibră melană şi vom crea condițiile necesare devansării cu 3 luni a termenului de intrare în funcțiune a instalației de tetracloretan.

2. Ne angajăm să depăşim nivelul planificat al productivității muncii cu 11 200 lei/angajat prin:

— sporirea ponderii personalului care lucrează în acord global de la 44 la sută în 1976, la 64 la sută în 1977 şi creşterea coeficientului de utilizare a timpului de lucru al muncitorilor cu 2,5 la sută;

— extinderea mecanizării operațiunilor de încărcare-descărcare;

— ridicarea gradului de calificare a personalului prin organizarea unui program complex de perfecționare a pregătirii profesionale pentru 4 230 angajați.

3. Antrenarea, prin măsuri politico-organizatorice, a întregului colectiv la gospodărirea judicioasă a materiilor prime, materialelor şi valorificarea a 800 tone deşeuri tehnologice, va asigura economisirea, față de consumurile normate, a 200 tone benzen, 300 tone amoniac, 100 tone caprolactamă, 400 tone sodă caustică, 80 tone carbonat de etilenă. Prin valorificarea energiei secundare şi a combustibilului, vom obține economii de: 1 000 tone combustibil convențional şi 4 milioane kWh energie electrică.

— Acționînd şi asupra altor elemente de cheltuieli — în special a celor administrativ-gospodăreşti — vom asigura reducerea cu circa 20 milioane lei a cheltuielilor de producție planificate şi cu peste 12 milioane lei a celor materiale. Această reducere, împreună cu producția-marfă suplimentară, vor asigura obținerea peste prevederi a 15 milioane lei beneficii.

4. Ne propunem să exportăm suplimentar: 800 tone fibră melană, 50 tone fibră relon, 50 tone acid adipic, depăşind planul valoric de export cu 5 la sută.

5. Prin mai buna folosire a capacității creatoare a cadrelor proprii, valorificarea în producție a rezultatelor cercetărilor Centrului de cercetări pentru fibre chimice şi extinderea colaborării cu institutele de cercetări şi proiectări, vom realiza:

— creşterea cu 1 la sută față de plan a ponderii produselor de calitate superioară în totalul producției;

— modernizarea, cu forțe proprii, a liniei a doua de la instalația de filare Relon I, în vederea îmbunătățirii calității fibrelor;

— aplicarea în producție, peste prevederi, a patru tehnologii noi, elaborate de Centrul de cercetări pentru fibre chimice, în vederea realizării a 7 sortimente noi de fire şi fibre;

— valorificarea invențiilor şi inovațiilor — roade ale gîndirii tehnice a colectivului de muncitori şi specialişti — va asigura obținerea în 1977 a unor economii în valoare de cel puțin 10 milioane lei;

— vom asimila şi fabrica în atelierele proprii, peste plan, 50 repere de piese de schimb în scopul reducerii efortului valutar şi vom recondiționa alte 1 100 repere.

6. Vom acorda o atenție sporită îmbunătățirii permanente a condițiilor de muncă şi viață ale lucrătorilor din Combinat, vom aplica măsuri pentru reducerea poluării mediului înconjurător şi îmbunătățirea microclimatului în instalații. Vom înființa încă 4 micro-cantine față de cele 6 existente, în acest fel creîndu-se condiții pentru asigurarea mesei calde pe schimburi în toate secțiile combinatului; vom îmbunătăți calitatea meniurilor, prin dublarea capacității gospodăriei anexe.

Înscriindu-ne cu entuziasm în amplele manifestări prilejuite de Festivalul național „Cîntarea României", vom acționa în aşa fel încît fiecare om al muncii din combinat să devină un factor activ în realizarea şi depăşirea planului şi angajamentelor asumate în întrecere, să contribuie la dezvoltarea creației tehnice de masă, să fie un exemplu de comportare în muncă, familie şi societate, cu înalte calități morale, etice şi profesionale.

În vederea înfrumuseţării locurilor de muncă, amenajării unor spații verzi în combinatul nostru şi în municipiul Piatra Neamț, pentru realizarea unor obiective social-culturale şi darea în folosință a bazei sportive proprii, colectivul de muncă al combinatului va efectua un volum de peste 200 mii ore muncă patriotică.

Avem convingerea că toate colectivele de muncă din industria chimică vor răspunde cu însufleţire chemării noastre şi vor acționa cu entuziasm, cu toată priceperea şi energia, pentru îndeplinirea şi depăşirea prevederilor planului pe anul 1977, pentru consolidarea şi ridicarea prestigiului chimiei românești în înfăptuirea cu succes a obiectivelor cincinalului revoluției tehnico-științifice.

Secretarul Comitetului de partid,
ec. ION LEȚ

Preşedintele Consiliului oamenilor muncii,
ing. VALERIU MOMANU

Preşedintele Comitetului sindicatului,
ec. CONSTANTIN NISTOR

Secretarul Comitetului U.T.C.
MARIA TALPĂ

▲ ▲ ▲

SERGIU RAȘEEV
BUJOR OLTEANU

Izomerizarea catalitică a hidrocarburilor alchilaromatice C_8

I. Izomerizarea catalitică în prezența catalizatorilor monofuncționali acizi și a catalizatorilor bifuncționali

D.C. 66.095.2:547.534.1

The catalytic isomerization of C_8 aromatic-alkyl hydrocarbons can be industrially achieved in presence of both acid type catalysts without a metallic compounent and bifunctional catalysts.
This paper deals with the results achieved in an experimental plant with different types of commercial catalysts and aims at the same time at pointing out the role of the acidity of the catalysts and of the metallic component in the isomerization mechanism of the xylenes and of the ethylbenzene.
It has been established that for the isomerization of the xylene ethylbenzene mixtures the best results are obtained by using platinum bifunctional catalysts on an alumosilica support.

Continua dezvoltare a industriei de fabricare a fibrelor sintetice și în special a fibrelor poliesterice, a făcut ca interesul acordat producerii *p*-xilenului să fie în continuă creștere [11,16].

Progresele înregistrate în domeniul reformărilor catalitice, prin utilizarea catalizatorilor polipromotați, a contribuit la creșterea producției de hidrocarburi aromatice, implicit a potențialului de xileni [4, 11, 12, 16].

Separarea *p*-xilenului din benzinele de reformare catalitică, din benzinele de piroliză și din gudroanele de cărbune, nu au satisfăcut cererile pentru acest produs. Introducerea proceselor de izomerizare catalitică a hidrocarburilor aromatice C_8 reprezintă o sursă importantă de creștere a producției de *p*-xilen, prin convertirea izomerilor alchilaromatici C_8 cu o utilizare mai restrînsă, în primul rînd a *m*-xilenului.

În ultimii 20 de ani au fost întreprinse o serie de studii și cercetări atît cu catalizatori monofuncționali acizi, cît și cu catalizatori bifuncționali.

Primele cercetări privind izomerizarea xilenilor au fost efectuate cu catalizatori de tipul Friedel-Crafts: [1, 3, 4, 10] la temperaturi joase (0 — 30°C). Cercetările au evidențiat că selectivitatea procesului este ridicată, randamentul în xileni putînd atinge 98—100%. S-a stabilit că reacția de izomerizare a *m*-xilenului în *p*-xilen și *o*-xilen se produce cu viteze mai mici decît izomerizarea *o* și *p*-xilenului în *m*-xilen. Acidul fluorhidric, datorită acidității ridicate, produce migrarea grupei alchilice la 155 — 175°C, influențînd negativ selectivitatea. Viteza reacțiilor de izomerizare poate fi mărită, în cazul folosirii acidului fluorhidric, prin introducerea în sistem a BF_3.

Influența cantității de BF_3 asupra compoziției produsului de izomerizare este legată de stabilitatea complexului $C_6H_5(CH_3)_2{}^+BF_4^-$ al izomerilor xilenilor. Cel mai stabil este complexul *m*-xilenului, ceea ce face ca echilibrul între izomerii xilenului în forma de complex să fie deplasat spre *m*-xilen [3].

O serie de cercetări au fost efectuate cu catalizatori monofuncționali acizi de tipul alumosilice.

Greensfelden, Voge, Good [6] au folosit un catalizator format din oxizi de siliciu, aluminiu și zirconiu, Erner, Benkiser [2] un catalizator Houdry S-45-silicoalumină, Mamedaliev [8] un catalizator sintetic de alumosilice. Cercetările au evidențiat că acești catalizatori sînt mai puțini activi decît catalizatorii de tipul Friedel-Crafts, izomerizarea avînd loc numai în faza de vapori la temperaturi ridicate (400—525°C).

În ultimii ani au fost efectuate cercetări cu catalizatori bifuncționali de hidroizomerizare.

O atenție deosebită s-a acordat izomerizării amestecurilor tehnice de xileni care conțin și etilbenzen.

Studiile efectuate de Pitts și colaboratorii [13], Mullarkey [9], Ranby Jonnson [14], care au folosit catalizatori bifuncționali de platină, au evidențiat că echilibrul termodinamic se realizează în ceea ce privește proporția relativă de *o*, *m* și *p*-xilen și nu în ceea ce privește raportul dintre etilbenzen și xileni.

Cercetările efectuate cu catalizator Octafining [9], au evidențiat selectivitatea ridicată a acestuia în domeniul temperaturilor de 420 — 480°C.

Studiile efectuate pînă în prezent sînt reduse ca număr; ele nu au elucidat unele aspecte teoretice și nici nu conțin suficiente date asupra influenței parametrilor tehnologici, care să contribuie la optimizarea funcționării instalațiilor industriale. Avîndu-se în vedere interesul științific și aplicativ pentru perfecționarea tehnologiilor de izomerizare, autorii acestui articol au efectuat o serie de cercetări ale căror rezultate vor fi prezentate într-o serie de articole.

Pentru a evidenția rolul funcției acide și rolul componentei metalice, au fost utilizați atît catalizatori comerciali de tipul acid solid, alumosilice, fără componentă metalică (CONTACT, CC), cît și catalizatori bifuncționali cu platină pe suporți de alumosilice

Tabelul 1

CARACTERISTICILE PRINCIPALE ALE CATALIZATORILOR BIFUNCȚIONALI DE PLATINĂ

Caracteristici	Tipul catalizatorului			
	pe suport de alumosilice		pe suport de alumină activă	
	IZ 1	IZ 2	RC 1	RC 2
Conținutul de platină în substanță calcinată la 1 100°C	0,372	0,398	0,354	0,375
Suprafața specifică BET, m^2/g	336	363	314	170
Volumul porilor 0—300 Å cm^3/g	0,439	0,45	0,484	0,920
Volumul porilor de la 300—75 000 Å, cm^3/g	0,112	0,14		
Volumul total al porilor 0—75 000 Å, cm^3/g	0,551	0,59		
Densitatea reală, g/cm^3	3,07	2,38	3,22	3,07
Raza medie a porilor, Å $r = 2\ v/S \times 10^4$ în care v — vol. pori = 0—75 000 Å	33	32,5	10	112
Densitatea aparentă, g/cm^3	0,65		0,75	0,52
Diametrul granulelor, mm	1,6	1,6	1,5	1,5
Lungimea medie, mm	3	3	3	sferic
Rezistența la strivire, kg/granulă	1,77	1,77	0,97	
Conținutul de SiO_2	40,8	40,8	—	2.10^{-2}
Clor, %	$4,7 \times 10^{-1}$	$4,7 \times 10^{-1}$	3×10^{-1}	

(IZ 1, IZ 2) pentru izomerizarea xilenilor, respectiv catalizatori cu platină pe suport de alumină activă (RC.1, RC.2). Caracteristicile principale ale catalizatorilor sînt date în tabelele 1 și 2.

În cadrul studiului s-au folosit ca materii prime izomeri C_8 aromatici de puritate ridicată (tabelul 3).

Cercetările au fost efectuate într-o instalație experimentală în sistem dinamic, în strat fix (fig. 1), amenajată pentru a permite reproducerea condițiilor de lucru din instalațiile industriale în ceea ce privește parametrii convenționali și care să permită obținerea unor rezultate suficient de exacte pentru a servi la efectuarea calculelor cinetice.

Reactoarele au fost construite pentru a asigura pe cît posibil o deplasare tip piston. În acest scop s-a asigurat un raport dintre diametrul reactorului și diametrul granulelor de catalizator superior lui *32*, iar numărul de granule pe înălțime mai mare de *10*, condiții în care, conform studiilor efectuate de Schwartz, Smith [17] și Keuleman [7], regimul de curgere se apropie de deplasarea ideală.

Tabelul 2

CARACTERISTICILE PRINCIPALE ALE CATALIZATORILOR FĂRĂ CONȚINUT DE METAL NOBIL

Caracteristici	Tipul catalizatorului	
	de alumosilice CC	de WO_3 și MoO_3 pe suport de alumosilice CONTACT
Conținutul, % Al_2O_3	28	39,66
SiO_2	—	38,74
Fe	0,03	—
Na_2O	0,02	—
MoO_3	—	6,90
WO_3	—	3,58
Suprafață specifică, m^2/g	550	177
Densitate aparentă, g/cm^3	0,42	—
Volumul porilor, cm^3/g	0,85	—
Volumul porilor între 0 și 300 Å, cm^3/g	0,723	0,306
Compoziția granulometrică, % pînă la 20 μ	1	—
pînă la 40 μ	15	—
pînă la 60 μ	45	—
pînă la 80 μ	75	—
pînă la 149 μ	99	—
Mărimea medie a particulelor, μ	61	—
Dimensiunea porilor, Å 0— 25	9	42
25— 50	40	48
50—100	32	6
100—300	19	4

Tabelul 3

Compoziția cromatografică, % gr.	*p*-xilen	*o*-xilen	*m*-xilen
p-Xilen	99,1	—	—
o-Xilen	—	99,7	
m-Xilen	0,6	—	96
Etilbenzen	0,3	—	—
Trimetilbenzen	—	0,3	—

Pentru a evita influența difuziunii interne s-a lucrat în toate cazurile cu granule de catalizatori cu diametrul echivalent de 0,33 mm [16].

Partea de reacţie este formată din două reactoare integrale izoterme cu fluxul descendent construite din ţeavă de oţel inoxidabil avînd diametrele interioare de 22 mm şi respectiv 40 mm, calculate pentru a lucra pînă la presiunea de 40 ata. Reactoarele pot fi folosite individual sau în serie. Volumul zonelor de reacţie a

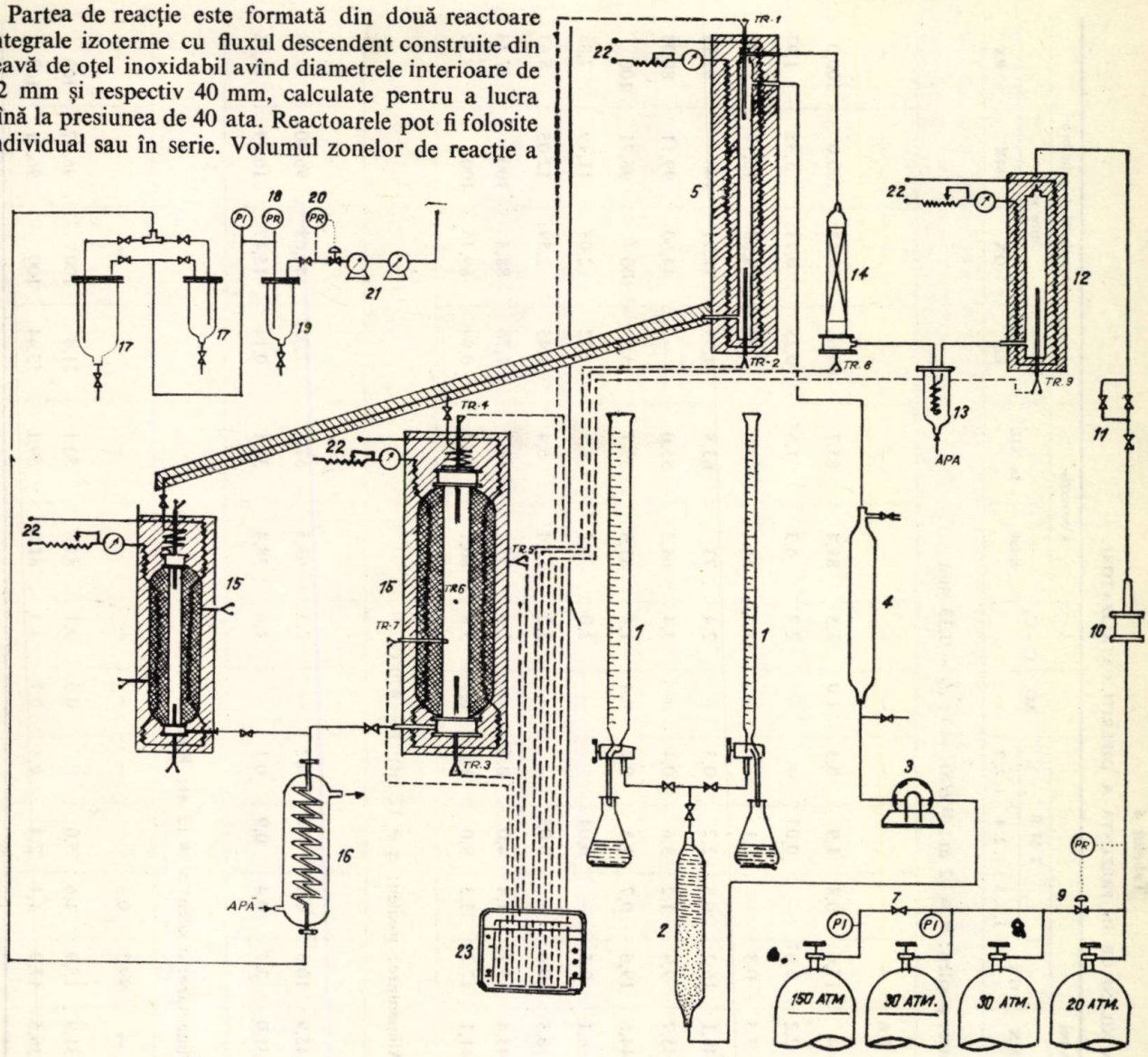


Fig. 1. Schema instalaţiei experimentale:

1 — biurete alimentare; *2* — vas uscător cu sită moleculară pentru produsul de alimentare; *3* — pompă de alimentare; *4* — cilindru etalonat pentru reglarea debitului pompei la presiunea din sistem; *5* — vas de evaporare şi amestec umplut cu şpan de oţel V2A; *6* — butelie de hidrogen pentru presiune ridicată; *7* — ventil manual pentru alimentarea cu hidrogen a buteliilor de presiune medie; *8* — butelii de hidrogen pentru presiune medie; *9* — regulator de presiune pentru menţinerea presiunii constante în linia de alimentare; *10* — filtru cu vată; *11* — ventile pentru modificarea debitului de hidrogen; *12* — vas reţinere O_2 cu umplutură pe bază de cupru; *13* — răcitor pentru hidrogenul purificat; *14* — uscător cu sită moleculară pentru hidrogen; *15* — reactoare pentru diferite viteze volumare; *16* — condensator; *17* — vase de recepţie de înaltă presiune; *18* — înregistrator presiune; *19* — vas-tampon; *20* — regulator presiune; *21* — contoare pentru măsurarea debitului de gaze de la separatorul de produse; *22* — sisteme de încălzire electrică; *23* — potenţiometru înregistrator de temperaturi.

fost cuprins între 3 şi 30 cm³ pentru primul reactor şi între 3 şi 50 cm³ pentru cel de-al doilea. Pe părţile de mijloc ale reactoarelor au fost montate, prin sudură, site de 200 mesh, din oţel inoxidabil, care susţineau catalizatorul.

Temperaturile din reactor au fost măsurate cu cinci termocupluri din fier constantan montate în ţevi de protecţie cu diametrul de 3,5 mm, situate la intrarea în reactor, la extremitatea superioară a zonei de reacţie, în mijlocul zonei de reacţie, la extremitatea inferioară a zonei de reacţie şi la ieşirea din reactor.

Reactoarele au fost montate în blocuri de aluminiu încălzite electric.

Sistemul de alimentare a fost format din microbiurete, vas uscător cu sită moleculară şi pompe cu debite reglabile în limitele de la 0—1750 cm³/h.

Hidrogenul de puritate ridicată, provenit de la instalaţia de electroliză a clorurii de sodiu, din buteliile de presiune înaltă a fost introdus în butelii de presiune medie printr-un ventil manual.

Din aceste butelii, prin intermediul unui regulator de presiune, se asigură menţinerea constantă a presiunii în circuitul de hidrogen. După filtrul cu vată, hidrogenul a fost trecut prin ventilele de reglare a debitului. Pentru purificarea hidrogenului de urmele de oxigen, s-a prevăzut un tub de reacţie cu strunjitură de cupru încălzit cu o rezistenţă electrică la 650—700°C, un răcitor şi un tub uscător cu silicagel.

Pentru vaporizarea materiei prime şi omogenizarea amestecului înainte de intrarea în reactor, s-a prevăzut un preîncălzitor umplut cu şpan de oţel inoxi-

Tabelul 4

IZOMERIZAREA XILENILOR ÎN PREZENȚA A DIFERIȚI CATALIZATORI

Catalizator	Temperatura, °C	Compoziția probei										AG	C_1—C_4	Conversia		Apropierea de echilibru			
		P+N	B	T	EB	PX	MX	OX	T M B					total	în XIL	pentru	între xileni		
									1, 3, 5	1, 2, 4	1, 2, 3					EB	OX	MX	PX
Alimentare: *p*-xilen: $\pi = 12$ at; $WHSV = 1$; $d_g = 0{,}33$ mm																			
	m. p. *t*, °C	—	—	—	0,3	99,1	0,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
IZ. 1	430	3,5	1,1	3,6	5,0	17,7	44	17,6	0,8	1,9	0,3	1,0	3,5	81,4	65,7	69,6	90,42	100,0	100,0
RC. 1	430	1,3	0,01	0,6	0,3	92,8	2,2	0,07	—	0,03	—	—	2,7	6,3	1,67	0,25	0,33	3,32	1,97
RC. 2	430	3,3	0,1	3,5	0,5	81	7,5	0,8	—	0,1	—	—	3,2	18,1	7,9	2,90	3,65	15,17	11,09
C.C.	430	0,04	0,02	3,44	0,4	26,1	48,1	16,2	0,8	2,2	0,3	—	2,4	73	63,8	1,73	72,91	100	92,79
Contact	430	0,2	—	0,6	0,2	34,8	45,7	9,9	1,2	3,6	0,4	—	3,4	64,3	55,0	—	44,60	99,11	80,05
IZ. 1	470	3,9	0,4	3,4	2,2	21,0	44,6	19,6	0,7	1,8	0,2	0,4	1,8	81,8	59,1	55,5	100	96,71	100
RC. 1	470	0,4	0,06	1,2	0,4	89,3	6,1	0,5	—	0,04	—	—	2,0	9,8	6,1	1,32	2,08	11,19	7,88
RC. 2	470	0,4	0,05	1,3	0,4	85,7	6,3	0,6	—	0,05	—	—	5,2	13,4	6,4	1,45	2,59	12,05	8,63
C.C.	470	—	0,1	5,7	0,4	21,8	45,4	19,1	1,4	4,0	0,6	—	1,6	77,3	64	1,76	88,3	100	97,34
Contact	470	0,6	0,3	3,8	0,3	18,4	41,1	17,2	3,3	9,0	1,5	0,7	3,8	80,7	58,7	0,99	89,46	100	98,99
Alimentare: *p*-xilen: $\pi = 12$ at; $T = 470$°C																			
	WHSV																		
IZ. 1	10	0,6	0,2	1,8	0,9	35,6	45,9	10,8	0,4	1,1	0,2	—	2,5	63,5	57,6	7,057	46,68	96,10	79,78
C.C.	5,8	—	—	1,3	0,3	60,7	31,0	3,7	0,4	0,9	0,1	—	1,6	38,4	34,1	0,14	15,47	16,39	46,76
Alimentare: *o*-xilen: $\pi = 12$ at; $WHSV = 1{,}1$																			
	m. p. *t*° C	—	—	—	—	—	—	99,7	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
IZ. 1	520	1,9	0,01	15,1	1,5	16,7	31,9	15,9	1,6	5,0	0,7	0,5	9,1	83,8	50,1	21,4	100	96,47	100
IZ. 1	470	2,0	0,8	11,0	4,0	18,6	36,5	17,9	1,1	2,4	0,4	0,7	4,5	81,8	59,1	55,44	100	96,71	100

m. p. = materie primă

Tabelul 5

IZOMERIZAREA HIDROCARBURILOR ALCHILAROMATICE ÎN PREZENȚA A DIFERIȚI CATALIZATORI LA PRESIUNE ATMOSFERICĂ ȘI ÎN ABSENȚA HIDROGENULUI

$WHSV = 1$; $d_g = 0{,}33$

Catalizator	Temperatura, °C	Proba analizată	Compoziția probei							TMB+AG	Conversia		Apropierea de echilibru între izomeri aromatici C_8			
			P+N	B	T	EB	PX	MX	OX		totală	în XIL.	OX	MX	PX	EB
		m.p.	—	—	—	—	—	—	99,7	0,3	—	—	—	—	—	—
IZ. 1	470	I	0,1	0,3	10,0	—	6,7	32,0	42,2	8,7	57,5	38,7	62	84,6	39,4	—
RC. 1	470	I	—	0,04	1,6	—	0,06	0,6	96,7	1,0	3	0,66	0,52	1,32	0,29	—
RC. 2	470	I	—	0,03	1,0	0,1	0,1	0,7	97,7	0,4	2	0,9	0,78	1,52	0,47	1,07
C.C.	470	I	0,2	0,2	4,0	—	13,5	42,8	34,1	5,2	65,6	56,3	80,5	100	71	—
IZ. 1	520	I	—	0,4	10,8	—	7,2	31,1	41,5	9	58,2	38,3	62,1	85,2	43,5	—
RC. 1	520	I	—	0,2	6,8	0,1	0,6	4,5	84,9	2,9	14,8	5,2	7,16	10,9	3,22	1,04
RC. 2	520	I	—	0,2	3,8	0,1	0,6	4,4	88,9	2	10,8	5,1	6,64	10,2	3,08	1
C.C.	520	I	0,04	0,4	14	—	16,3	38,1	19,3	11,9	80,4	54,4	95,8	100	100	—
		m.p.				1	3	96	—	—	—	—	—	—	—	—
IZ. 1	470	I	0,2	0,4	10,8	0,3	16,2	49,4	13,5	9,2	46,6	26,7	75,5	69	96,7	—
RC. 1	470	I	0,1	0,1	1,3	0,5	3,0	93,9	0,6	0,5	2,1	0,6	2,6	0,41	0,33	—
RC. 2	470	I	0,3	0,1	1,4	0,3	3,3	93,4	0,5	0,7	2,6	0,8	2,25	0,4	2,1	—
C.C.	470	I	0,3	0,8	4,0	0,4	19,5	55,6	17,6	3,8	39,7	34,1	85,0	75,5	100	—
IZ. 1	470	I	0,03	0,6	3,5	0,3	18,1	50,5	14,9	12,1	45,5	30,0	77,8	71,1	100	—
RC. 1	520	I	0,03	0,1	1,5	0,5	3,4	93	0,8	0,7	3,0	1,2	3,58	1,60	2,72	—
RC. 2	520	I	—	0,2	3,4	0,4	3,2	89,4	2,2	1,2	6,6	2,8	10	2,79	2,04	—
C.C.	520	I	0,1	0,3	13,0	0,4	17,4	41,1	16,4	11,3	56,4	30,8	95,4	82,5	100	—
		m.p.	—	—	—	0,3	99,1	0,6	—	—	—	—	—	—	—	—
IZ. 1	470	I	0,1	0,8	13,9	0,1	35,8	30,8	6	12,5	63,3	36,2	36,4	90,5	64	—
RC. 1	470	I	0,01	—	2,0	0,2	95,8	1,3	0,1	0,6	3,3	0,9	0,48	1,6	0,975	—
RC. 2	470	I	0,08	—	1,6	0,27	96,3	1,3	0,11	0,34	2,8	0,81	0,53	1,58	1,06	—
C.C.	470	I	0,2	0,1	7,2	0,2	32,8	48,6	3,2	7,7	66,3	51,2	16,7	100	77,2	—
IZ. 1	520	I	—	0,4	2,1	0,1	42	35,1	8	12,3	57,1	42,5	41	90	63,6	—
RC. 1	520	I	—	0,1	4,4	0,2	89,5	4,2	0,4	1,2	9,6	4	1,87	8,54	5,38	—
RC. 2	520	I	—	0,1	4,0	0,2	89,2	5,0	0,5	1,0	9,9	4,9	2,3	10,3	6,5	—
C.C.	520	I	—	0,2	10,6	0,2	25,2	40,0	13,4	10,4	73,9	52,8	74,3	100	85,9	—
		m.p.	—	—	—	99,7	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
IZ. 1	470	I	0,07	5,5	0,8	90,3	0,01	0,07	0,05	3,2	9,4	0,13	Conversiile în xileni sînt neglijabile			
RC. 1	470	I	—	0,7	1,0	91,0	0,1	0,3	0,5	6,4	8,7	0,8				
RC. 2	470	I	0,06	0,6	1,0	91,6	0,06	0,03	0,15	6,5	8,1	0,18				
C.C.	470	I	0,3	8,0	0,3	89,9	0,05	—	—	1,5	9,8	—				
IZ. 1	520	I	—	6,1	2,5	85	—	0,1	0,1	6,2	14,7	0,2				
RC. 1	520	I	—	2,4	3,1	84,2	—	0,1	0,2	10	15,2	0,3				
RC.2	520	I	—	1,8	2,5	83,6	—	0,1	0,3	11,7	16,1	0,4				
C.C.	520	I	—	10	0,5	86,6	—	0,1	0,1	2,7	13,1	0,2				

* Cromatogramele obținute pentru izomerizatul din prelucrarea etilbenzenului reprezintă cromatogramele a 96% distilat, după îndepărtarea prin fracționare a reziduului (hidrocarburi aromatice mai grele).

dabil. Încălzirea preîncălzitorului a fost realizată cu ajutorul unei rezistenţe alimentate printr-un autotransformator. Pentru condensare, răcire şi separare au fost prevăzute vasele corespunzătoare pe circuitul de ieşire din reactor.

Pentru a putea lua mai multe probe în timpul funcţionării fără a produce dereglări de presiune în reactor, au fost montate două vase de presiune în paralel, cu posibilitatea de izolare. Pe linia de gaze s-a prevăzut un vas separator, priză pentru luat probe şi două gazometre montate în serie. Regulatorul montat pe linia de gaze asigură menţinerea constantă a presiunii în sistemul de reacţie.

Pentru pregătirea unei serii de experienţe, a fost introdusă în reactor o cantitate de catalizator cîntărită (între 0,5 şi 50 g), care a fost activată cu hidrogen la 400—450°C timp de 3—4 ore.

Pentru asigurarea unei activităţi uniforme, catalizatorul a fost schimbat la intervale de 10 — 12 ore, cu toate că el nu prezenta o schimbare sensibilă a culorii care să indice depuneri de cocs. Înainte de schimbare a fost verificată activitatea catalizatorului, comparîndu-se conversia cu rezultatele obţinute cu catalizatorul proaspăt după activare, în condiţii de lucru similare.

Materiile prime, izomerizatele şi gazele au fost analizate cromatografic folosind un cromatograf Perkin-Elmer F-7 cu detector cu ionizare cu flacără. Pentru separarea celor trei xileni şi a etilbenzenului s-a folosit ca fază staţionară amestecul: bentonă 34 (dimetildioctadecilamoniu bentonită) şi di-n-deciftalat 60% pe suport chromosorb W-60—80 mesh.

S-au efectuat o serie de determinări cu catalizatori menţionaţi, atît în prezenţa hidrogenului la presiunea de 12 ata, cît şi la presiunea atmosferică în absenţa hidrogenului.

Rezultatele sînt prezentate atît prin conversii în %, cît şi prin procente apropiere de echilibru (tabelul 4 şi 5).

Discutarea rezultatelor şi concluzii

Din interpretarea datelor experimentale reies următoarele:

— Catalizatorii RC. 1 şi RC. 2 — bifuncţionali de platină pe suporţi de alumină activă au o activitate scăzută pentru reacţiile de izomerizare a xilenilor. Catalizatorul RC. 2, cu un suport slab acid, duce la conversii totale şi în xileni mai mari decît catalizatorul RC. 1.

— Catalizatorul C.C. monofuncţional de tip acid solid şi catalizatorul bifuncţional $Pt/Al_2O_3—SiO_2$ au o activitate ridicată pentru izomerizarea xilenilor, asigurînd conversii în xileni apropiate de cele corespunzătoare echilibrului.

Centrii acizi ai suportului asigură activitatea izomerizantă, rezultatele fiind în concordanţă cu teoria mecanismului izomerizării hidrocarburilor prin intermediari, ioni de carboniu, în prezenţa catalizatorilor acizi.

— Conversia etilbenzenului în xileni şi apropierea de echilibru, corespunzător amestecului format din hidrocarburile alchilaromatice C_8, la temperaturi mai mici de ($\leqslant 430$°C), se manifestă în cazul folosirii catalizatorului de platină pe suport de alumosilice.

Datele experimentale obţinute evidenţiază rolul componentei metalice în mecanismul de transformare xileni-etilbenzen. Această constatare este în concordanţă cu ipoteza formulată de Pitts [13] conform căreia conversia reciprocă etilbenzen-xileni trece prin etapa intermediară de hidrogenare.

— În proces, în afară de reacţiile principale de izomerizare au loc o serie de reacţii secundare de: hidrogenare, urmate de reacţii de hidrocracare şi reacţii de disproporţionare. Reacţiile de hidrogenare sînt mai evidente la temperatura de 430°C. Reacţiile de disproporţionare se intensifică pe măsura creşterii temperaturii şi cu creşterea acidităţii suportului.

În condiţiile unor materii prime formate numai din xileni, catalizatorii monofuncţionali acizi asigură selectivităţi şi randamente ridicate putînd fi folosiţi în instalaţii regenerative.

În cazul materiilor prime cu conţinut de etilbenzen, folosirea catalizatorilor bifuncţionali cu platină pe suport de alumosilice asigură conversii şi selectivităţi mai ridicate.

Funcţie de compoziţia materiilor prime se impune asigurarea echilibrului funcţiilor care să permită realizarea unor producţii maximale de *p*-xilen.

Pentru ca reacţiile secundare să nu influenţeze sensibil selectivitatea procesului trebuie să se combine alegerea catalizatorului cu reglarea parametrilor care să asigure viteze de reacţii şi echilibru-chimic — corespunzător unor randamente maxime de xileni.

Pentru prelucrarea amestecurilor de xilen şi etilbenzen obţinute din concentratele de hidrocarburi aromatice de la reformările catalitice, folosirea catalizatorilor bifuncţionali cu platină pe suport de alumosilice, prezintă avantaje — pentru realizarea unor producţii maxime de *p*- şi *o*-xilen.

Din aceste considerente cercetările au fost continuate folosind acest tip de catalizator.

Notaţii

AG	— hidrocarburi aromatice C_{9+}
B	— benzen
$C_1—C_4$	— hidrocarburi uşoare
d_g	— diametrul mediu al granulelor de catalizator, mm
EB	— etilbenzen
MX	— *m*-xilen
OX	— *o*-xilen
π	— presiunea sistemului
P + N	— hidrocarburi parafinice şi cicloparafinice
T	— toluen
TMB	— trimetilbenzeni
WHSV	— viteza gravimetrică, g/g.h.

Bibliografie

1. Baddeley, G. Holt, Voos, D. J. Chem. Soc., 21, nr. 1—2, 1952, p. 100.
2. Bordeker, E. R., Erner, W. Benkiser J. Am. Chem. Soc., 76, nr. 13, 1956.
3. Brown, H. C., Jungk H. J. Am. Chem. Soc., 77, 1953.
4. Caulay—Lien, A. P., J. Am. Chem. Soc., 74, 1952.
5. * * * Chemical Actualites, ian., 1976.
6. Greensfelder, B. S., Voge, HH., Ind. Eng. Chem. 37, 1945.
7. Keulemans, A. I., Reinhold, 1957.
8. Mamedaliev, I. G., Doc. Ak. Nauk, S.S.S.R., 106, nr. 6, 1956.
9. Mullarkey, J. Chem. New, 35, 1969.
10. Norris, J. E., Rubinstein, D. J., Vaal, G. J., Am. Chem. Soc. 61, 1939.
11. Olteanu, B., Petrol şi Gaze, 25, nr. 1, 1974.
12. Olteanu, B., Stoica, A., Petrol şi Gaze nr. 22, nr. 1, 1971.
13. Pitts, P. M., Connor, J. E., Leum, L. N., Ind. Eng. Chem. nr. 5, 1955.
14. Ranby, B. G. Jansson, I. K., Al VI-lea Congres Mondial al Petrolului, IV, 28, 1963.
15. Raşeev, S. G., Prelucrarea termocatalitică a ţiţeiului, Catedra de Tehnologie I.P.G.G., Bucureşti, 1962.
16. Raşeev, S. G., Olteanu, B. Contribuţii la studiul izomerizării catalitice a hidrocarburilor alchilaromatice C_8. Teza de doctorat I.P.G.G., Bucureşti, 1971.
17. Schwartz, C. E., Ind. Eng. Chem. 45, nr. 7—8, 1953, p. 1592.

▲ ▲ ▲

CORNELIA LUCA
IOAN PETRARIU
MIHAI DIMA

Polielectroliți liniari cuaternari de amoniu cu atomul de azot integrat în catena macromoleculară principală

D.C. 541.135.2

This paper presents an attempt to systematize in a unitary way the data contained in literature as well as the ways of synthesis of the ammonium quaternary polyelectrolytes with the nitrogen atom integrated in the main macromolecular chain.

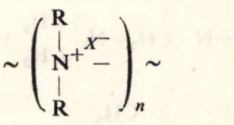
Polielectroliții cuaternari de amoniu alcătuiesc o clasă de compuși macromoleculari care au căpătat după cel de-al II-lea război mondial o utilizare practică sporită. Cercetări mai intensive și valoroase privind sinteza și aplicațiile acestor compuși au fost întreprinse după 1960. Polielectroliții cuaternari de amoniu au fost practic aplicați în majoritatea ramurilor industriale, și anume: modificatori ai suprafeței textilelor, agenți antistatici, bactericizi, plastifianți, agenți pentru activarea proceselor de flotație, coagulare, sedimentare, inhibitori de coroziune, agenți de îmbunătățire a calității hîrtiei și conservării ei în timp etc. Ca aplicații biologice, polielectroliții cuaternari de amoniu sînt recunoscuți ca regulatori de creștere a plantelor, fungicizi, bactericizi, insecticizi etc. În domeniul farmacologic, acești polielectroliți au căpătat utilizări diverse, ca: agenți antiseptici pentru piele, țesuturi, mucoase, cît și agenți hipotensivi și diuretici.

Clasificarea polielectroliților cuaternari de amoniu cu atomul de azot integrat în catena macromoleculară principală

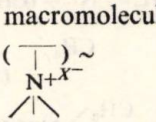
Prima încercare de clasificare a polielectroliților cuaternari de amoniu a fost făcută de H o o v e r [1].

După poziția atomului de azot în raport cu catena macromoleculară principală, autorii acestui studiu au împărțit polielectroliții cuaternari de amoniu în două grupe mari, și anume:

A. Polielectroliți la care atomul de azot cuaternar este integrat în catena macromoleculară principală:

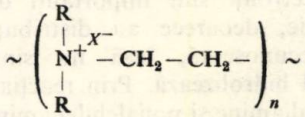


B. Polielectroliți la care atomul de azot cuaternar este legat de catena macromoleculară principală:

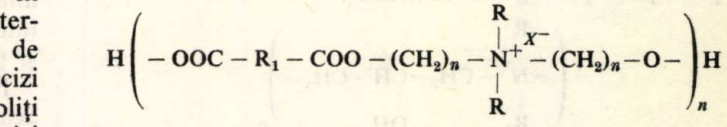


După metoda de obținere, polielectroliții cuaternari de amoniu din grupa A, care constituie obiectul acestei lucrări, pot fi subîmpărțiți în următoarele subgrupe:

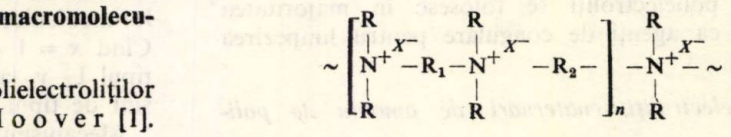
1. Polielectroliți cuaternari de amoniu obținuți prin cuaternizarea polietileniminei:



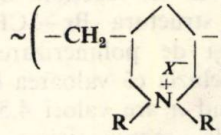
2. Polielectroliți cuaternari de amoniu de policondensare; de exemplu, aminoesteri cuaternizați:



3. Polielectroliți cuaternari de amoniu de polialchilare, la care aparțin polielectroliții obținuți prin reacția diaminelor terțiare cu derivați dihalogenați avînd structura generală:



4. Polielectroliți de ciclopolimerizare. Din această subgrupă fac parte polielectroliții obținuți din sărurile de dialildiachilamoniu cu structura generală:



1. Polielectroliți cuaternari de amoniu obținuți prin cuaternizarea polietileniminei

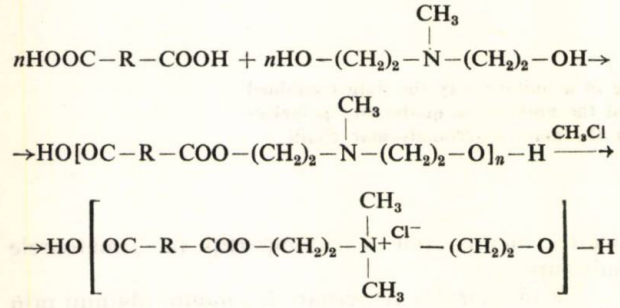
Polietilenimina, $-(-CH_2-CH_2-NH-)_n-$, este cel mai simplu polimer liniar cu atomul de azot integrat în catena macromoleculară principală.

F e e m a n n [2] prepară o serie de polielectroliți cuaternari de amoniu prin etoxilarea polietileniminei și apoi cuaternizarea cu dimetilsulfat a produsului rezultat. Acești produși sînt folosiți pentru fixarea

coloranţilor. De asemenea, polielectroliţii obţinuţi prin cuaternizarea polietileniminei cu dimetilsulfat [3] sînt folosiţi pentru tratamentul antistatic al plasticelor şi fibrelor.

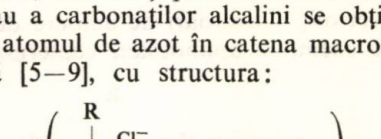
2. Polielectroliţi cuaternari de amoniu de policondensare

F u o s s şi E d e l s o n [4] prepară aminoesteri prin reacţia metildietanolaminei cu acizi bibazici. Aminoesterii obţinuţi sînt cuaternizaţi cu clorură de metil. Modul de obţinere a acestor polielectroliţi este prezentat în schema (I):



(I)

Aceşti polielectroliţi sînt importanţi din punct de vedere teoretic, deoarece au distribuţia sarcinilor electrice binecunoscută, însă nu sînt stabili; în soluţie apoasă hidrolizează. Prin reacţia epiclorhidrinei cu amine, diamine şi polialchilenamine în prezenţa NaOH sau a carbonaţilor alcalini se obţin polielectroliţi cu atomul de azot în catena macromoleculară principală [5—9], cu structura:

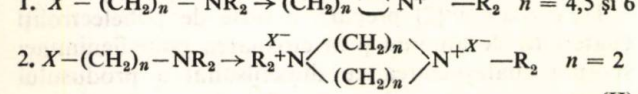


Dacă se lucrează cu amine secundare, se obţin polielectroliţi cuaternari de amoniu, iar la folosirea aminelor primare se obţin polielectroliţi cu grupări de amină terţiară. În acest caz, R_1 sau R nu există.

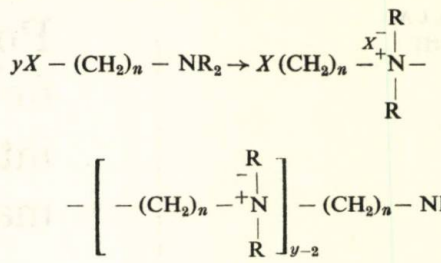
Aceşti polielectroliţi se folosesc în majoritatea cazurilor ca agenţi de coagulare pentru limpezirea apelor.

3. Polielectroliţi cuaternari de amoniu de polialchilare

Polielectroliţii din această subclasă sînt cunoscuţi de aproximativ 40 de ani, cînd M a r v e l şi colaboratorii [10—11], făcînd să reacţioneze bromalchilendimetilaminele cu structura $Br-(CH_2)n-N(CH_3)_2$, au obţinut produşi de polimerizare. Din studiile făcute se trage concluzia că valoarea lui n determină mersul reacţiei. Cînd n are valori 4,5 şi 6, se obţin săruri cuaternare de amoniu ciclice, iar cînd n are valori de la 7 la 10, bromalchilendimetilaminele polimerizează obţinîndu-se polielectroliţi cuaternari de amoniu cu mase moleculare de 3 000—28 000 conform schemei (II).

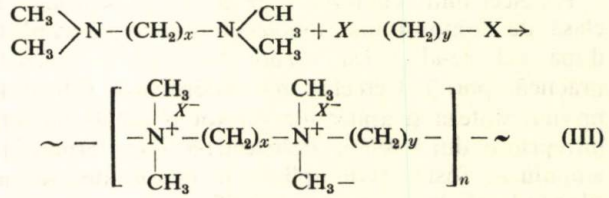


(II)



Alt factor care influenţează mersul acestor reacţii este mărimea grupelor alchil de la atomul de azot aminic, şi anume: la γ-brompropilenamine, dacă radicalii de la azot sînt metili, produsul predominant este polimerul, iar dacă radicalii de la azot sînt etili, predomină produsul cuaternar ciclic.

Prin reacţia diaminelor terţiare cu derivaţii dihalogenaţi s-au obţinut compuşi macromoleculari cu atomul de azot în catena principală [12], conform schemei de reacţie (III).



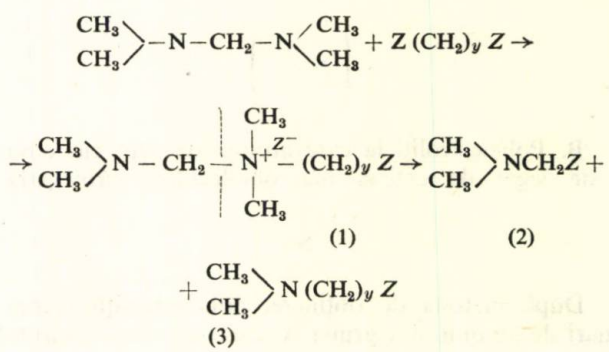
(III)

Datorită faptului că aceşti polielectroliţi au distanţa dintre atomii de azot cuaternari bine determinată şi că prin complexarea cu 7,7,8,8,-tetracianoquinodimetan (TCNQ) formează complecşi cu conductivitate electrică înaltă, ei au căpătat un interes teoretic şi practic deosebit.

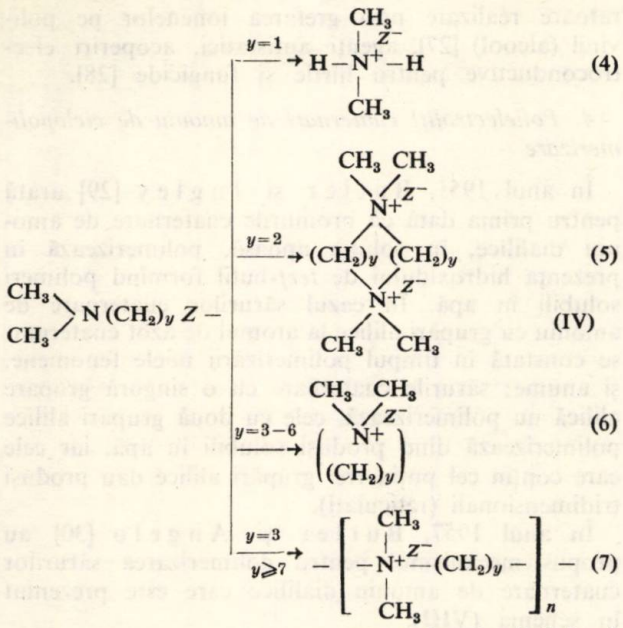
În 1968, R e m b a u m [13] reia studiile despre aceşti polielectroliţi şi propune numele generic de „ionene" polielectroliţilor obţinuţi prin reacţia diaminelor terţiare cu derivaţi dihalogenaţi [14].

Obţinerea ionenelor se face conform schemei de reacţie (III), dar produşii care rezultă depind de valorile lui x şi y (x şi y reprezentînd numărul grupelor metilenice din diamine şi din derivaţii dihalogenaţi). Cînd $x = 1$ şi y are diferite valori, reacţiile sînt de tipul $1—y$, iar cînd x şi y au diferite valori, reacţiile sînt de tipul $x—y$.

Mecanismul reacţiilor $1 — y$ ($x = 1$; $y \neq 1$), adică a N,N,N',N'-tetrametildiaminometanului cu diferiţi derivaţi dihalogenaţi a fost studiat într-o serie de lucrări [15, 16]. În general, în reacţiile $1 — y$ se obţin diverşi produşi după valoarea lui y, conform schemei de reacţie (IV).



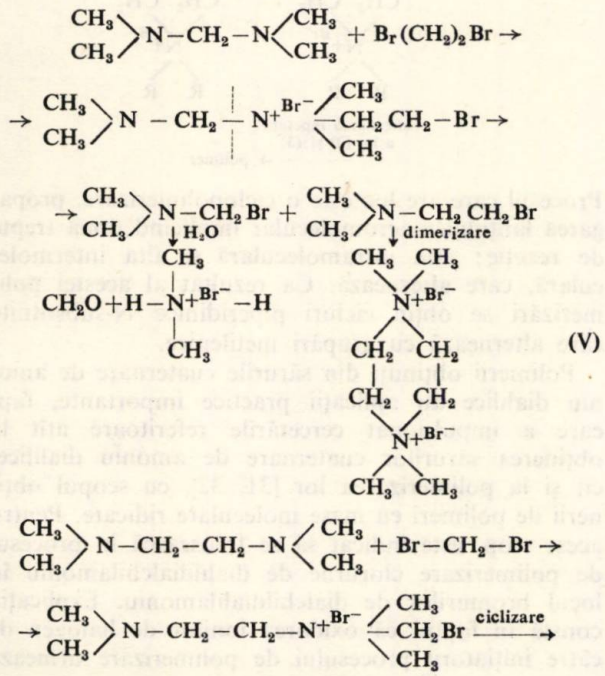
(1) (2) (3)

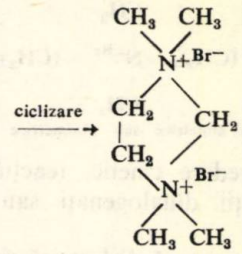


cu masă moleculară joasă

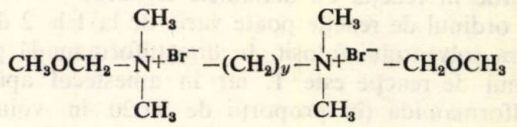
Din schema de reacţie (IV) se observă că prima treaptă în reacţiile 1 — y este o adiţie de mol la mol a reactanţilor pentru a forma produsul (1) care suferă o rupere a legăturii C—N^+, obţinîndu-se produşii (2) şi (3). Cea de-a doua treaptă de reacţie este obţinerea diverşilor produşi din compusul (3) după valorile lui y. Cînd reacţia de tipul (1—1)($x = 1$; $y = 1$) are loc în apă sau metanol, se obţine halohidratul dimetilaminei (produsul 4), dar cînd reacţia are loc în N,N-dimetilformamidă sau acetonitril, se obţine N,N-dimetilaminobrommetan.

Interesant este faptul că prin reacţia de tipul 1—2 ($x = 1$ şi $y = 2$) se obţine compusul (5), adică un dimer ciclic al compusului (3), pe cînd prin reacţia de tipul (2—1) ($x = 2$ şi $y = 1$) se obţine un compus dicuaternar de amoniu ciclic cu cinci termeni, conform schemei de reacţie (V).

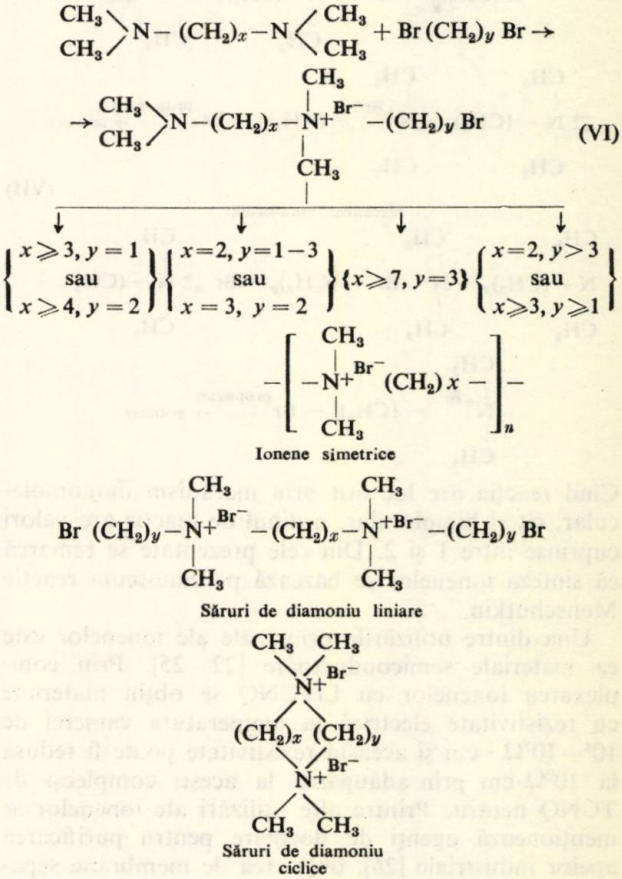




Reacţiile de tipul 1—4 ($x = 1$ şi $y = 4$) arată o remarcabilă dependenţă de solvent şi de natura halogenului. Astfel, N,N,N′,N′-tetrametildiaminometanul reacţionează cu 1,4-dibrombutanul în acetonitril cu formarea bromurii de 1,1-dimetilpirolidiniu (produsul 6 din schema de reacţie IV), iar cu 1,4-diiodbutanul, cu formarea dimetilaminoiodmetanului şi iodurii de 1,1-dimetilpirolidiniu. Cînd solventul pentru reacţia 1—4 este amestecul dimetilformamidă-metanol se obţine un produs cristalin care conţine oxigen, avînd structura:



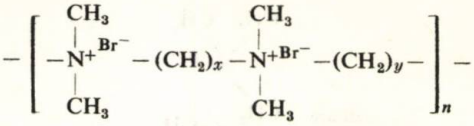
Reacţiile $x — y$ ($x \neq 1$ şi $y \neq 1$) au fost studiate [14, 17—21] cu scopul obţinerii polimerilor cuaternari de amoniu. S-au determinat mecanismele de reacţie şi influenţa solvenţilor asupra acestor mecanisme. Prima treaptă în reacţia $x — y$ este combinarea compusului aminic cu cel halogenat în raport molar de 1:1, apoi din acest compus se obţin diferiţi produşi după valorile lui x şi y, conform schemei de reacţie (V).



Ionene simetrice

Săruri de diamoniu liniare

Săruri de diamoniu ciclice



Ionene simetrice sau nesimetrice

Din punct de vedere cinetic, reacţiile diaminelor terţiare cu derivaţii dihalogenaţi sau următoarele caracteristici:

— solvenţii cu constantă dielectrică ridicată măresc viteza de reacţie;

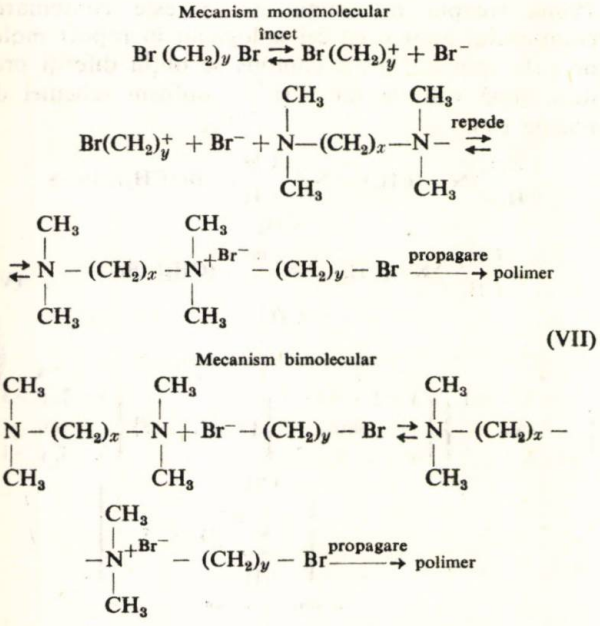
— temperaturile înalte favorizează reacţia, dar în final se obţin produşi cu mase moleculare mai mici decît atunci cînd reacţia are loc la temperaturi mai scăzute;

— valorile mai mari pentru x şi y duc la obţinerea de polielectroliţi cu mase moleculare ridicate. Pentru obţinerea acestor polielectroliţi este indicat ca x şi $y \geqslant 3$;

— bromurile reacţionează mult mai repede decît clorurile în reacţia cu diaminele terţiare;

— ordinul de reacţie poate varia de la 1 la 2 după natura solventului folosit. În dimetilformamidă pură ordinul de reacţie este 1, iar în amestecul apă-dimetilformamidă (în proporţii de 80:20 în volume) ordinul de reacţie este 2.

Pentru explicarea acestei variaţii a ordinului de reacţie s-au propus două mecanisme: monomolecular şi bimolecular, conform schemei (VII).



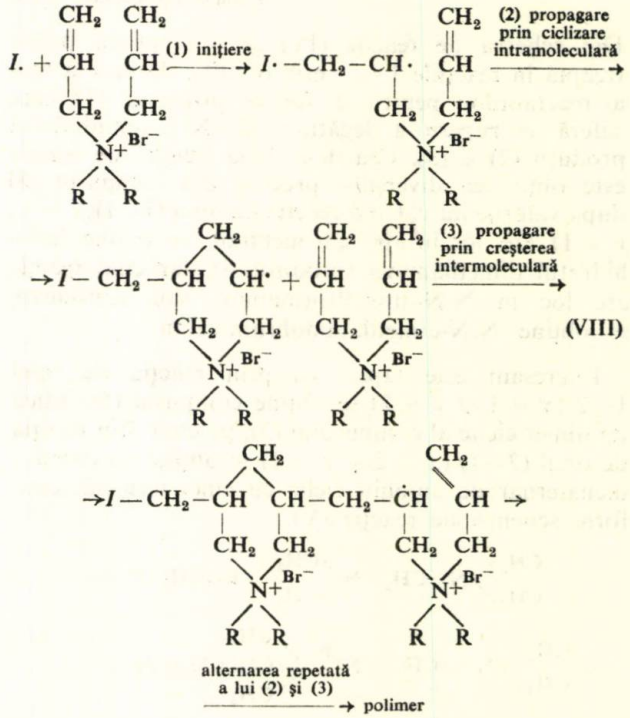
Cînd reacţia are loc atît prin mecanism monomolecular, cît şi bimolecular, ordinul de reacţie are valori cuprinse între 1 şi 2. Din cele prezentate se remarcă că sinteza ionenelor se bazează pe cunoscuta reacţie Menschutkin.

Una dintre utilizările principale ale ionenelor este ca materiale semiconductoare [22—25]. Prin complexarea ionenelor cu LiTCNQ se obţin materiale cu rezistivitate electrică la temperatura camerei de 10^4—$10^7\Omega \cdot$ cm şi această rezistivitate poate fi redusă la $10^2\Omega \cdot$cm prin adăugarea la aceşti complecşi de TCNQ neutru. Printre alte utilizări ale ionenelor se menţionează agenţi de floculare pentru purificarea apelor industriale [26], obţinerea de membrane separatoare realizate prin grefarea ionenelor pe polivinil (alcool) [27], agenţi antistatici, acoperiri electroconductive pentru hîrtie şi fungicide [28].

4. Polielectroliţi cuaternari de amoniu de ciclopolimerizare

În anul 1951, Butler şi Ingley [29] arată pentru prima dată că bromurile cuaternare de amoniu dialilice, în soluţie apoasă, polimerizează în prezenţa hidroxidului de *terţ*-butil formînd polimeri solubili în apă. În cazul sărurilor cuaternare de amoniu cu grupări alilice la atomul de azot cuaternar, se constată în timpul polimerizării unele fenomene, şi anume: sărurile cuaternare cu o singură grupare alilică nu polimerizează, cele cu două grupări alilice polimerizează dînd produşi solubili în apă, iar cele care conţin cel puţin trei grupări alilice dau produşi tridimensionali (reticulaţi).

În anul 1957, Butler şi Angelo [30] au propus mecanismul pentru polimerizarea sărurilor cuaternare de amoniu dialilice care este prezentat în schema (VIII).



Procesul care are loc este o ciclopolimerizare, propagarea lanţului macromolecular implicînd două trepte de reacţie: una intramoleculară şi alta intermoleculară, care alternează. Ca rezultat al acestei polimerizări se obţin cicluri piperidinice N-substituite care alternează cu grupări metilenice.

Polimerii obţinuţi din sărurile cuaternare de amoniu dialilice au aplicaţii practice importante, fapt care a impulsionat cercetările referitoare atît la obţinerea sărurilor cuaternare de amoniu dialilice, cît şi la polimerizarea lor [31, 32], cu scopul obţinerii de polimeri cu mase moleculare ridicate. Pentru acest scop, este indicat să se folosească în procesul de polimerizare clorurile de dialildialchilamoniu în locul bromurilor de dialchildialilamoniu. Explicaţia constă în faptul că oxidarea ionilor de halogen de către iniţiatorii procesului de polimerizare urmează

seria: $I^- > Br^- > Cl^-$ şi atomul de halogen rezultat devine inhibitor pentru procesul de polimerizare.

Studiile iniţiale de polimerizare a sărurilor cuaternare de dialildialchilamoniu erau efectuate în apă şi cu hidroperoxid de *terţ*-butil drept iniţiator. N e g i şi colaboratorii [33] au studiat polimerizarea clorurii şi bromurii de dimetildialilamoniu în dimetilsulfoxid cu persulfat de amoniu, drept catalizator. S-au studiat factorii care influenţează gradele de conversie şi masele moleculare ale polimerilor obţinuţi, şi anume:

— concentraţia monomerilor; gradele de conversie şi viscozităţile intrinseci ale polimerilor sînt mai mari cînd se folosesc concentraţii ridicate de monomeri;

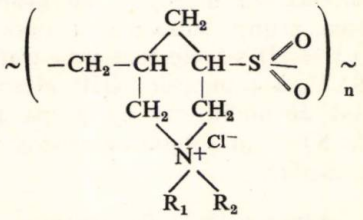
— concentraţia iniţiatorului; gradele de conversie la polimerizare cresc cu mărirea concentraţiei iniţiatorului, pe cînd viscozităţile intrinseci ale polimerilor obţinuţi descresc;

— durata şi temperatura de polimerizare; masele moleculare ale polimerilor sînt independente de durata polimerizării, dar depind de temperatură. Gradele de conversie cresc cu ridicarea temperaturii, iar masele moleculare ale polimerilor scad cu creşterea acesteia.

S-au comparat [34] mai multe sisteme de solvent-iniţiator pentru eficienţa lor la polimerizare, şi anume. dimetilsulfoxidpersulfat de amoniu (DMSO-APS); apă—hidroperoxid de *terţ*-butil ($H_2O-t-BHP$); apă—persulfat de amoniu (H_2O-APS). Dintre toate aceste sisteme cel mai indicat este sistemul apă—persulfat de amoniu şi adaosuri mici de acid diaminotetraacetic.

Prin polimerizarea clorurii de dialildimetilamoniu se obţin polielectroliţi cuaternari de amoniu cu foarte bune proprietăţi de coagulare pentru limpezirea apelor [35, 36]. S-au obţinut diferiţi monomeri de dialildialchilamoniu care s-au homopolimerizat ori s-au copolimerizat cu monomeri vinilici, ca: acrilonitril, acrilamidă, metacrilaţi sau acrilaţi de alchil, pentru obţinerea de polimeri cu aplicaţii practice, şi anume: floculanţi, acoperiri electroconductive pentru hîrtie, antistatici pentru textile [37, 38].

Pe scheletul acestor ciclopolimeri se pot obţine polielectroliţi amfoteri de tip betainic, şi anume sulfobetaine rezultate din reacţia metildialilaminei şi propansulfonă [39]. Prin copolimerizarea clorurilor de dialchildialilamoniu cu bioxid de sulf se obţin polisulfone cationice cu structura:



folosite ca floculanţi pentru caolin [40].

Concluzii

Polielectroliţii cuaternari de amoniu cu atomul de azot integrat în catena macromoleculară principală au importante aplicaţii practice. Dintre clasele de polielectroliţi prezentate, cei de ciclopolimerizare se pot obţine cu mase moleculare ridicate, fiind foarte buni agenţi de coagulare pentru apele industriale. Polielectrolitul obţinut prin ciclopolimerizarea clorurii de dimetildialilamoniu poate fi folosit ca agent de coagulare şi pentru apele potabile întrucît nu este toxic. Pentru micşorarea preţului de cost este indicat ca sărurile cuaternare de dialildialchilamoniu să se copolimerizeze cu alţi monomeri vinilici.

Ionenele nu se obţin cu mase moleculare prea înalte (aproximativ 40 000), probabil datorită reacţiilor secundare care pot interveni în formarea lor. Ca o aplicaţie importantă este obţinerea materialelor semiconductoare prin complexarea lor cu TCNQ.

Agenţi de coagulare recent utilizaţi încep a fi polielectroliţii de policondensare a epiclorhidrinei cu aminele. Pentru ca aceşti polielectroliţi să se obţină cu mase moleculare înalte, reacţia de policondensare trebuie condusă foarte atent.

Bibliografie

1. H o o v e r, M. F. şi C a r r, E. H., Tappi, **51**, 1968, p. 552.
2. F e e m a n, J. F., (Crompton and Knowles Corp.), Brevet S.U.A. 3.334.138, 1 aug. 1967; Chem. Abstr., **67**, 117713, 1967.
3. D i c k, C. R., P o t t e r, L. J. şi C o k e r, W. P., (Dow Chemical Co.); Brevet S.U.A. 3565941, 23 febr. 1971.
4. F u o s s, R. M. şi E d e l s o n, D. J. Polymer Sci., **6**, 1951, p. 523.
5. H o u b e n, J. W e y l, Th. „Methoden der organischen Chemie" Bd. XIV/2; ed. IV, 1963, p. 454.
6. P a u z e r, P. H. şi R a b i n o w i t z, (American Cyanamid Co.) Brevet S.U.A. 3741891, 16 febr. 1971; Chem. Abstr., **79**, 54552, 1973.
7. P a u z e r, P. H. şi K e m n e t h, D. Brevet S.U.A., 3738945, 12 iun. 1973; Chem. Abstr., **79**, 54302, 1973.
8. N a g y, D. E., (American Cyanamid Co.) Brevet S.U.A., 3567659, 2 mart. 1971.
9. B o l g e r, J. C., M c C o l l u m, N. H. E. şi H a u s s l e i n, R. W., Brevet S.U.A., 3577313, 4 mai 1971.
10. L i t t m a n n, E. R. şi M a r v e l C. S., J. Amer. Chem. Soc., **52**, 1930, p. 287.
11. G i b b s, C. F. şi M a r v e l, C. S., J. Amer. Chem. Soc., **57**, 1935, p. 1137.
12. K e r n, W. şi B r e n n e i s e n, E., J. Prakt. Chem., **159**, 1941, p. 194.
13. R e m b a u m, A., B a u m g a r t n e r, W. şi E i s e n b e r g, A. J. Polymer Sci. B, **6**, 1968, p. 159.
14. R e m b a u m, A., J. Macromol. Sci-Chem., **A3**, 1969, p. 87.
15. N o g u c h i, H. şi R e m b a u m, A., J. Polymer Sci. B, **7**, 1969, p. 383.
16. N o g u c h i, H. şi R e m b a u m, A., Macromolecules, **5**, 1972, p. 253.
17. R e m b a u m, A., R i l e, H. şi S o m o n o, R., J. Polymer Sci. B, **8**, 1970, p. 457.
18. R a z v o d o v s k i i, E. F., N e k r a s o v, A. V. şi E n i k o l o p i a n, N. S., Visokomol. Soedineniia A., **13**, 1971, p. 1980.
19. R a z v o d o v s k i i, E. F., N e k r a s o v, A. V. şi E m i k o l o p i a n, N. S., Visokomol. Soedineniia B, **14**, 1972, p. 338.
20. E i s h u n T s u c h i d a, K e i S a n a d a şi K a z u h i k o M o r i b e, Makromol. Chem., **151**, 1972, p. 207.
21. N o g u c h i, H. şi R e m b a u m, A. Macromolecules, **5**, 1972, p. 261.
22. R e m b a u m, A., H e r m a n n, A. M., S t e w a r t, F. E. şi G u t m a n n, F., J. Phys. Chem., **73**, 1969, p. 513.
23. S o m o a n o, R., Y e n, S. P. S. şi R e m b a u m, A., J. Polymer Sci., B, **8**, 1970, p. 467.
24. H e r m a n n, A. M., Y e n, S. P. S., R e m b a u m, A. şi L a n d e l, R. F., J. Polymer Sci. B, **9**, 1971, p. 627.
25. H a d e k, V., N o g u c h i, H. şi R e m b a u m, A., Macromolecules, **4**, 1971, p. 494.
26. C a s s o n, D. şi R e m b a u m, A., J. Polymer Sci. B, **8**, 1970, p. 773.
27. M o a c a n i n J o v a n, T o m H o Y e t (United States National Aeronautics and Space Administration) Brevet S.U.A. 3629161, 21 dec. 1971; Chem. Abst. **76**, 128280, 1972.
28. L l o y d, W. G. (Dow. Chemical Co.) Brevet S.U.A. 3265663, 9 aug. 1966; Chem. Abstr. **65**, 18722, 1966.
29. B u t l e r, G. B. şi I n g l e y, E. I., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 895.
30. B u t l e r, G. B. şi A n g e l o, R. J., J. Amer. Soc., **79**, 1957, p. 3128.
31. B o o t h e, J. E., (Calgon Corp.) Brevet S.U.A. 3461163, 12 aug. 1979; Chem. Abstr. **71**, 80665, 1969.
32. B o o t h e, J. E., (Calgon Corp.) Brevet S.U.A. 3472740 14 oct. 1969; Chem. Abstr. **71**, 123530, 1969.
33. N e g i, Y., H a r a d a, S. şi I s h i z u k a, O., J. Polymer Sci. A, **5**, 1967, p. 1951.
34. B o o t h e, J. E., F l o c k, H. G. şi H o o v e r, M. F., J. Macromol. Sci. Chem. A, **4**, 1970, p. 1419.
35. D a j a n i, (Nalco Chemical Co.) Brevet francez 1499789; 27 oct. 1967; Chem. Abstr. **69**, 69649, 1968.
36. K l e b e r, J. P., Water Wastes Eng., **6**, 1969, p. 42.
37. S c h u l l e r, W. H. şi T h o m a s, W. M., (American Cyanamid Co.) Brevet S.U.A. 2923701, 2 febr. 1960; Chem. Abstr. **54**, 12665, 1960.
38. H o o v e r, M. F. (Calgon Corp) Brevet R.F.G. 1814497, 24 iul. 1969, Chem. Abstr., **71**, 82113, 1969.
39. T o o r u H a r a d a (Nitto Boseki Co. Ltd.) Brevet japonez, 7035793, 14 noiemb. 1970; Chem. Abstr., **74**, 54408, 1971.
40. T o s h i o, U e d a, J. Appl. Polymer Sci., **12**, 1968, p. 2383.

* * *

FLORIAN URSEANU
LEONTINA NEGOIȚĂ
VERONICA ZDRENȚU
GHEORGHE TROSCA

Sinteze de noi coloranți cu structură antrachinonică

D.C. 668.812.5

The paper presents some synthesis of new anthraquinonic dyes obtained by means of the bromineaminic acid condensated with various aminoheterocycles.
The compounds achieved in this way served as raw materials for the obtention of the dispersion dyes by replacing the sulphonic group. The results have been further transformed into cationic dyes through the methylation of the tertiary nitrogen from the rest of the heterocycle.
The newly synthetised compounds have been analysed after a previous purification on chromatographic, spectral and tinctorial bases.

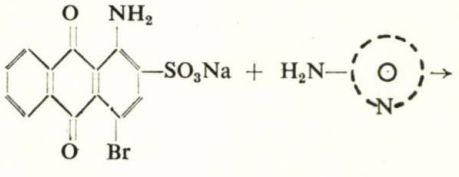
Coloranții antrachinonici, remarcabili prin proprietățile lor tinctoriale și paleta variată de culori, constituie în permanență un obiect de studiu în vederea realizării unui număr cît mai divers de compuși necesari vopsirii diferitelor fibre textile.

Ca materii prime pentru obținerea de coloranți cu structură antrachinonică se folosesc diverși intermediari, printre aceștia un loc important ocupîndu-l acidul bromaminic (I) (sare de sodiu), datorită solubilității sale în apă și ușurinței relative cu care reacționează la tratarea cu cele mai variate amine [1].

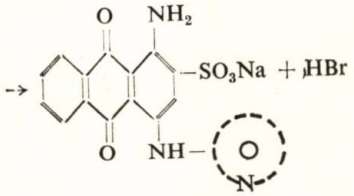
În această lucrare, care constituie o continuare a unei publicații anterioare [2], sînt prezentate noi sinteze de coloranți antrachinonici acizi (III) pe bază de acid bromaminic (I) condensat cu diverși aminoheterocicli (II), coloranți de dispersie (IV) obținuți prin înlocuirea grupei sulfonice din compușii (III) și coloranți cationici (V) rezultați prin metilarea azotului terțiar din restul heterociclic din compușii (IV).

1. Sinteza coloranților antrachinonici

1.1. *Sinteza coloranților acizi*



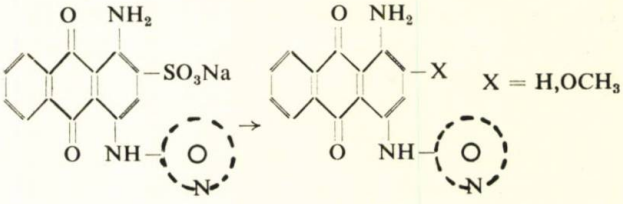
(I) (II)



(III)

Condensarea acidului bromaminic a fost efectuată cu următorii aminoheterocicli: 2-aminobenztiazol (II-a), 2-amino-6-metoxibenztiazol (II-b), 2-aminotiazol (II-c) și 1-(4′-amino)fenil-3-metil-5-pirazolonă (II-d), prin încălzire la 95—98°C în soluție apoasă de carbonat de potasiu (necesar neutralizării acidului bromhidric format în timpul reacției) și în prezență de praf de cupru, acetat de cupru și sulfat de cupru, drept catalizatori. S-au obținut astfel coloranții antrachinonici acizi (III), a căror structură este prezentată în tabelul 1.

1.2. *Sinteza coloranților de dispersie*

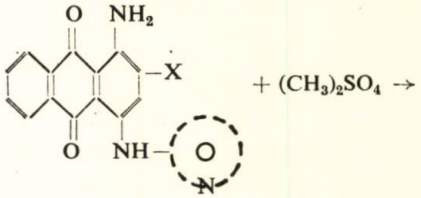


(III) (IV)

Coloranții de dispersie (IV) (tabelul 1) au fost obținuți din coloranții acizi (III) prin înlocuirea grupei sulfonice cu hidrogen sau grupa metoxi.

Eliminarea grupei sulfonice și înlocuirea ei cu hidrogen (X = H) s-a efectuat prin tratarea cu glucoză, la 95°C, a compușilor (III) în soluție apoasă de hidroxid de sodiu, iar cu grupa metoxi, prin încălzire la 80°C, în soluție de hidroxid de potasiu în alcool metilic.

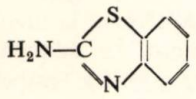
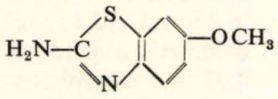
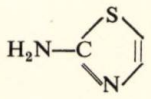
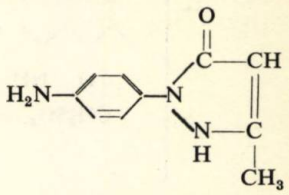
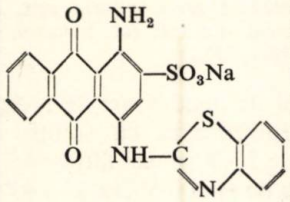
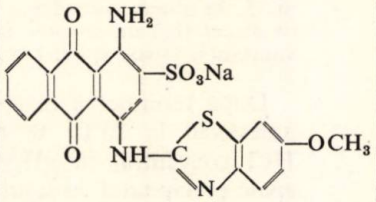
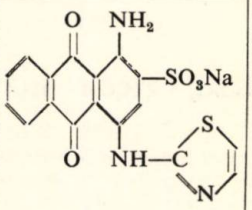
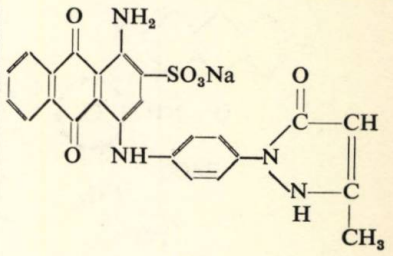
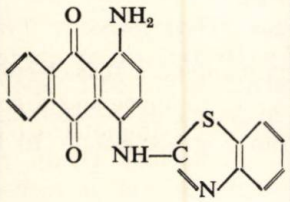
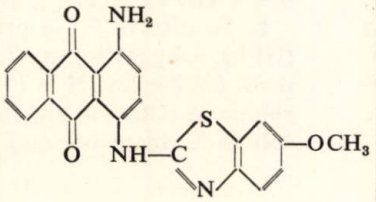
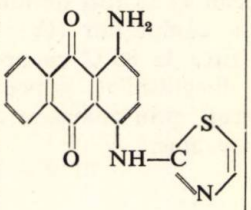
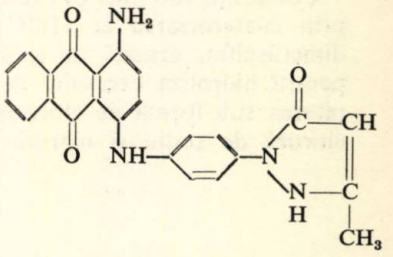
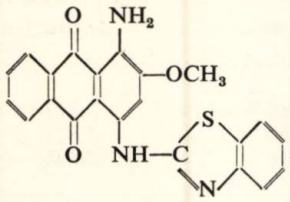
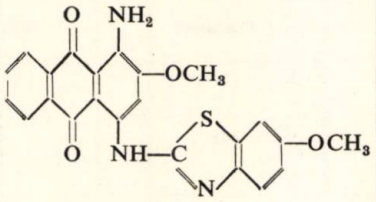
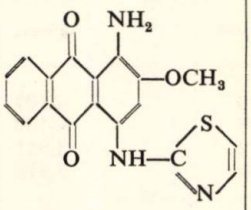
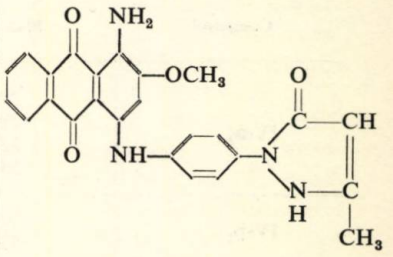
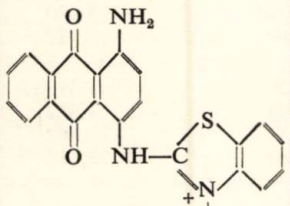
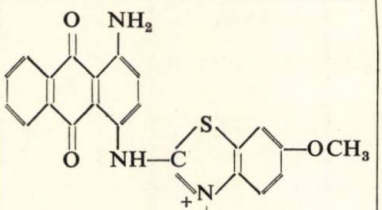
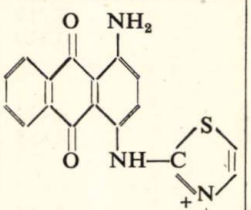
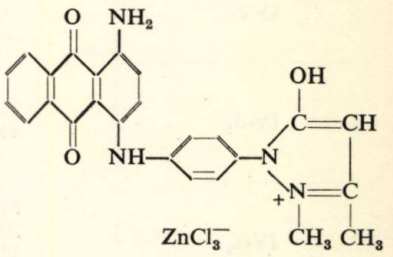
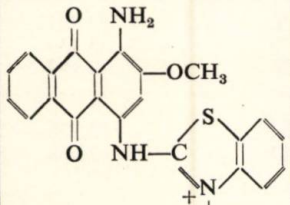
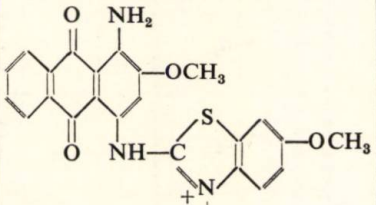
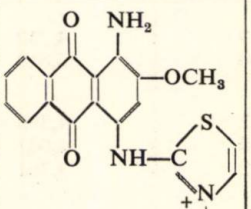
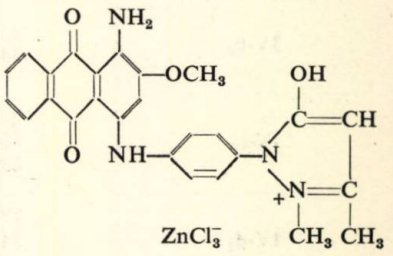
1.3. *Sinteza coloranților cationici*

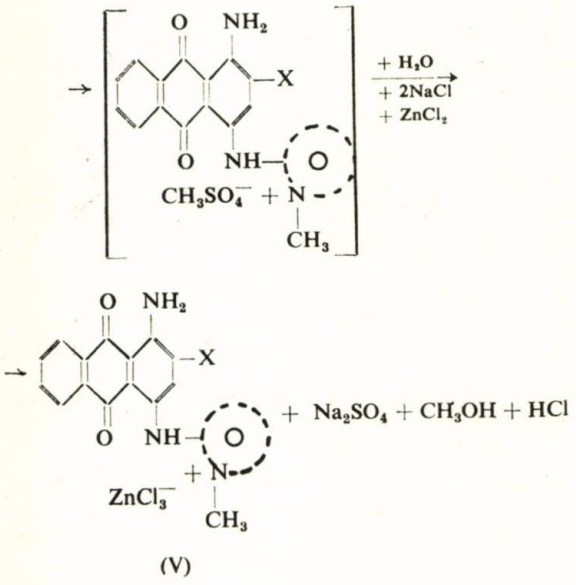


(IV)

Tabelul 1

COLORANȚI ANTRACHINONICI, DERIVAȚI AI ACIDULUI BROMAMINIC

Heterociclu (II)	 II-a	 II-b	 II-c	 II-d
Colorant acid (III)	 III-a	 III-b	 III-c	 III-d
Colorant de dispersie (IV) $X = H$	 IV-a_1	 IV-b_1	 IV-c_1	 IV-d_1
Colorant de dispersie (IV) $X = OCH_3$	 IV-a_2	 IV-b_2	 IV-c_2	 IV-d_2
Colorant cationic (V) $X = H$	 V-a_1	 V-b_1	 V-c_1	 V-d_1
Colorant cationic (V) $X = OCH_3$	 V-a_2	 V-b_2	 V-c_2	 V-d_2



(V)

Coloranţii cationici (V) (tabelul 1) au fost obţinuţi prin cuaternizarea la 110°C a compuşilor (IV) în dimetilsulfat, urmată de încălzirea la 80°C cu apă, pentru hidroliza excesului de dimetilsulfat şi precipitarea sub formă de clorozincaţi, prin adăugare de clorură de sodiu şi clorură de zinc.

2· Partea experimentală

a. Un amestec format din 8,08 g (0,02 mol) acid bromaminic (I) 12,42 g K_2CO_3, 0,25 g cupru praf, 0,05 g $(CH_3COO)_2$ Cu · H_2O şi 0,05 g $CuSO_4$ · 5 H_2O în 150 ml apă se încălzeşte la 90°C pînă la dizolvarea completă a acidului bromaminic; se adaugă apoi 0,03 mol aminoheterociclu (II), se ridică temperatura la 95—98°C şi se menţine circa 5—6 ore.

Notă: transformarea compasului (I) în produs (III) se controlează cu ajutorul cromatografiei pe hîrtie Whatman nr. 3, în sistem ascendent, folosind drept solvent apa, iar ca eluent (E_1) un amestec format din 100 vol. butanol, 20 vol.etanol, 44 vol. apă şi 1 vol.NH_3 25%.

După terminarea reacţiei de condensare se răceşte amestecul la 20°C, se neutralizează cu soluţie de HCl concentrat la *p*H = 6,5—7 şi se filtrează; se spală precipitatul cu soluţie de HCl 0,5% la 35—40°C, pînă cînd filtratul devine incolor, apoi cu 20 ml apă rece şi se usucă la 40—50°C. S-au obţinut următoarele cantităţi de produse: 7,6 g (III-a), 7,8 g (III-b), 6,4 g (III-c) şi 8,3 g (III-d).

b. Se dizolvă 7,1 g produs (III-a) respectiv 7,6 g (III-b), 6,4 g (III-c) sau 7,7 g (III-d) într-o soluţie formată din 2 g NaOH în 75 ml apă, la 90—95°C, apoi în soluţia rezultată se picură, în decurs de 5—10 min, o soluţie fierbinte obţinută din 5 g glucoză în 10 ml

Tabelul 2

MAXIME DE ABSORBŢIE ÎN ULTRAVIOLET ŞI VIZIBIL

Compusul	Max., nm	lg max.	Compusul	Max., nm	lg max.
IV-a_1	270 295 330 548	4,109 4,102 3,911 3,878	V-a_1	250 260 518	3,679 3,675 2,802
IV-b_1	272 520	4,291 3,644	V-b_1	250 490	4,111 3,227
IV-c_1	266 316 506	4,285 3,717 3,570	V-c_1	258 326 510	3,929 3,290 2,922
IV-d_1	272 490	4,433 3,855	V-d_1	220 250 422 480	4,392 3,982 3,342 3,316
IV-a_2	270 290 328 520	4,184 4,124 3,855 3,956	V-a_2	250 262 519	4,274 4,249 3,471
IV-b_2	269 540	4,239 3,819	V-b_2	250 430 470	3,281 3,139 3,197
IV-c_2	262 310 482	4,386 4,041 3,761	V-c_2	254 512	3,938 2,468
IV-d_2	270 544 574	4,357 4,061 4,028	V-d_2	214 254 526	4,361 3,355 3,028

apă; reacția se definitivează prin încălzire timp de 10—15 min la 95°C, apoi se răcește amestecul la 20°C, se neutralizează cu soluție de HCl concentrat la pH = 7, se filtrează, iar precipitatul se spală cu 100—125 ml apă și se usucă la 40—50°C. S-au obținut următoarele cantități de produse: 5,2 g (IV-a_1), 5,3 g (IV-b_1), 4,3 g (IV-c_1), 5,9 g (IV-d_1).

c. Într-o soluție formată din 21 g KOH în 75 ml CH_3OH, se adaugă 7,1 g produs (III-a) (respectiv 7,6 g (III-b) 6,4 g (III-c) sau 7,7 g (III-d) la 50—60°C), și se încălzește amestecul la 80°C, timp de 4,5—5 ore; se antrenează apoi alcoolul cu apă prin distilare, iar masa se diluează cu 150 ml apă, se neutralizează cu soluție de HCl concentrat la pH = 7, se filtrează, se spală precipitatul cu 300 ml apă și se usucă la 40—50°C. S-au obținut următoarele cantități de produse: 5,5 g (IV-a_2), 5,6 g (IV-b_2), 4,4 g (IV-c_2) și 6 g (IV-d_2).

Notă: transformarea compusului (III) în compus (IV) se urmărește cu ajutorul cromatografiei pe hîrtie Whatman nr. 3, în sistem ascendent, folosind drept solvent N,N-dimetilformamida, iar ca eluent (E_2) un amestec format din 47 vol. $CHCl_3$, 47 vol.CH_3COOH și 6 vol. apă; hîrtia cromatografică se impregnează în prealabil cu o soluție 10% de 1-bromnaftalină în etanol.

d. Un amestec format din 3,7 g produs (IV-a_1) (respectiv 4 g IV-b_1, 3,2 g IV-c_1, 4,1 g IV-d_1, 4 g IV-a_2, 4,3 g IV-b_2, 3,5 g IV-c_2 sau 4,4 g IV-d_2) în 40 ml dimetilsulfat se încălzește la 110°C, pînă cînd o probă este solubilă în apă (circa 2—2,5 ore), apoi se răcește masa la 20°C, se adaugă 100 ml apă, se ridică temperatura la 80°C, unde se menține 30 min pentru hidroliza excesului de dimetilsulfat, se filtrează și se adaugă în filtrat NaCl și $ZnCl_2$ 50% pentru precipitarea completă a colorantului cationic (V). Produsul se filtrează, se spală cu o soluție de NaCl 15% și se usucă la 30—40°C și p = 10 mm Hg.

Notă: fiecare colorant cationic obținut conține o cantitate de NaCl de la precipitarea lui sub formă de clorozincat.

3. Analize

Compușii analizați au fost în prealabil purificați: coloranții de dispersie (IV) prin recristalizare din N,N-dimetilformamidă, iar coloranții cationici (V) prin dizolvare în metanol, filtrare și precipitare cu eter.

S-au efectuat analize cromatografice, spectrale și tinctoriale.

Tabelul 3

DETERMINĂRI CU FIBRELE VOPSITE

Compusul	Fibre vopsite	Culoarea	Rezistențe					
			lumină	apă rece	spălat la 40°C	transpirație		frecare
						acidă pH = 5,5	alcalină pH = 8,4	
IV-a_1	PE	roșu-albăstrui 9—8	5	5/4—5/5	5/4—5/4	5/4—5/4	5/4/4—5	4—5
IV-b_1	PE	brun 25	5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	4—5
IV-c_1	PE	roșu-gălbui 7	5	5/4—5/5	5/4/4—5	5/4—5/4—5	5/4—5/4—5	4—5
IV-d_1	PE	brun 24	4—5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	4—5
IV-a_2	PE	roșu-albăstrui 9—10	4—5	5/4—5/4	5/4/5	5/4—5/4—5	5/4—5/4—5	4—5
IV-b_2	PE	roz-albăstrui 51	5	5/4—5/5	5/4—5/5	5/4—5/5	5/4—5/5	5
IV-c_2	PE	orange 5	5—6	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5
IV-d_2	PE	violet 11	5	5/4—5/5	5/4—5/5	5/4—5/5	5/4—5/5	5
V-a_1	PNA	bordo (deschis) 34	5	5/4—5/5	5/4—5/5	5/4—5/5	5/4—5/5	5
V-b_1	PNA	brun-roșcat 26	4—5	5/4/4	5/4—5/5	5/3—4/4	5/3—4/4	4—5
V-c_1	PNA	roz-albăstrui 50	5—6	5/4—5/4—5	5/4—5/5	5/4/4—5	5/4—5/4—5	5
V-d_1	PNA	roz-gălbui 48—49	5	5/4—5/5	5/4—5/5	5/5/5	5/4—5/5	4—5
V-a_2	PNA	roz-albăstrui 51—50	5	5/4—5/4—5	5/3/4	5/3/4	5/3/4	4—5
V-b_2	PNA	bordo (închis) 34	4—5	5/4/4—5	5/4—5/5	5/4—5/4—5	5/4/4—5	4—5
V-c_2	PNA	roz-gălbui 48	5—6	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5
V-d_2	PNA	violet 11—12	4—5	5/5/5	5/5/4—5	5/5/5	5/5/5	4—5

PE = fibre poliesterice PNA = fibre poliacrilonitrilice

3.1. *Analiza cromatografică*

Eluţiile cromatografice au fost efectuate pe hîrtie Whatman nr. 3, în sistem ascendent, controlîndu-se puritatea compuşilor analizaţi. Pentru coloranţii de dispersie (IV) s-a folosit drept solvent N,N-dimetilformamida şi eluentul E_2, hîrtia cromatografică fiind în prealabil impregnată cu soluţie 10% 1-bromnaftalină în etanol, iar pentru coloranţii cationici (V) s-a folosit drept solvent CH_3COOH 10% şi eluent (E_3) CH_3COOH 60% (hîrtie cromatografică neimpregnată).

3.2. *Analiza spectrală*

S-au înregistrat spectrele de absorbţie în ultraviolet şi vizibil ale produşilor purificaţi, cu ajutorul unui spectrofotometru UV-viz. Pye Unicam SP 1800.

Determinările au fost efectuate în N,N-dimetilformamidă la coloranţii de dispersie şi în apă distilată la coloranţii cationici şi s-au calculat coeficienţii de extincţie ε_{max}. Maximele de absorbţie caracteristice λ_{max} şi lg ε_{max} sînt prezentate în tabelul 2.

3.3. *Analiza tinctorială*

Compuşii (III) vopsesc lîna, sub formă de coloranţi acizi, în nuanţe de violet (III-a, III-c) şi bordo (III-b, III-d).

Compuşii (IV) au fost utilizaţi sub formă de coloranţi de dispersie pe fibre poliesterice „Terom", iar compuşii (V) drept coloranţi cationici pe fibre poliacrilonitrilice.

Rezultatele determinărilor efectuate cu fibrele vopsite sînt prezentate în tabelul 3. Culorile au fost definite, după C. I. Hue Chart [3].

În general, mostrele vopsite prezintă rezistenţe bune. În ceea ce priveşte afinitatea faţă de materialul textil vopsit, remarcabili sînt din acest punct de vedere coloranţii de dispersie.

Analiza tinctorială arată că cei mai interesanţi pentru vopsirea fibrelor poliesterice sînt produşii (IV-a_1), (IV-a_2), (IV-b_2) şi (IV-d_1), iar pentru fibrele poliacrilonitrilice produşii (V-a_2), (V-b_1) şi (5-d_2).

4. Concluzii

Prin condensarea acidului bromaminic cu diverşi aminoheterocicli se urmăreşte să se studieze posibilităţile variate de utilizare a acestui valoros intermediar antrachinonic la obţinerea de coloranţi.

Din sintezele efectuate au rezultat produşi care pot vopsi diferite fibre textile: lînă, poliesterice, poliacrilonitrilice.

O parte din noile produse realizate întrunesc proprietăţi tinctoriale bune şi pot prezenta interes aplicativ, lărgind astfel gama coloranţilor utilizaţi la vopsirea fibrelor textile.

Bibliografie

1. Urseanu, F. şi Floru, L., Rev. Roumaine de Chimie **21**, nr. 3, 1976, p. 447.
2. Urseanu, F., Tărbăşanu-Mihăilă, C., Negoiţă, L. şi Zdrenţu, V., Rev. Roumaine de Chimie **20**, nr. 6, 1975, p. 791.
3. * * * C.I. Hue, Indication Chart, American Association of Textile, Chemists and Colourists, Lowell Textile Institute. Lowell. Massachussets, U.S.A.

* * *

recenzie

*** Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 33. Borverbindungen. Teil 8. **Tratat de chimie organică. Gmelin. Completare la a 8-a ediţie. Volumul 33. Partea a 8-a. Compuşii borului.** Ed. Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1976.

Acest volum face parte dintr-o serie de 9 volume destinate elementului bor şi derivaţilor lui şi tratează despre obţinerea şi proprietăţile fizice şi chimice ale diverselor categorii de ioni cu un singur atom de bor.

Pentru uşurarea parcurgerii materialului, subiectele au fost grupate pe 12 capitole descriptive, după cum urmează: ionii tetrahidroborat, tetrahidroboratul de amoniu şi metalotetrahidroboraţii; ionii (halogeno)hidroborat şi în special ionul (ciano) trihidroborat; ionii (oxi)-hidroborat, cu formula H_n $[B(OR)_{4-n}]^-$, unde $n=1, 2, 3$. Aceşti ioni pot fi grupaţi în trei grupe mari şi anume: ionii (hidroxi) hidroborat (R=H); ionii (organiloxi) hidroborat (R=grupă de alchil); ionii (aciloxi)hidroborat (R=grupă acil). În capitolele următoare se fac referiri la ionii (hidro) organilborat, care au formula generală H_n $[(BR_{4-n})]^-$, unde $n=1,2,3$. În literatura de specialitate sînt cunoscute trei tipuri posibile de astfel de ioni: $[HBr_3]^-$, $[H_2Br_2]^-$ şi $[H_3Br]^-$ dar în acest tratat este descris în detaliu numai ionul $[HBr_3]^-$, deoarece numai acesta prezintă o deosebită importanţă. Ionii (oxi) haloborat şi derivaţii acestuia sînt prezentaţi în capitolul 5 al volumului de faţă şi au formula generală $[X_mB(OR)_{4-n}]^-$ unde $n=1, 2, 3$. Ei sînt grupaţi în: ionii (hidroxi) haloborat (R=H); ionii (alcoxi) haloboraxat (R=alchil); ionii (ariloxi) haloborat (R=aril) şi ionii (aciloxi) haloborat (R=acil). Cei mai importanţi derivaţi sînt ionii (hidroxi) trifluoroborat $[F_3B(OH)]^-$ şi (metoxi) trifluoroborat $[F_3B(OCH_3)]^-$. Spre sfîrşitul capitolului sînt trataţi ionii (hidrotio) haloborat de tipul $[X_3B(SH)]^-$. Capitolele următoare cuprind referiri cu privire la ionii (halo) organilborat, boraţii cu liganzi de oxoacizi anorganici şi specificaţii detaliate asupra percloratoboraţilor, a sulfatoboraţilor şi a nitratoboraţilor.

În capitolul 8 sînt descrişi boraţii, în care liganzii organici sînt legaţi de borul anionic prin intermediul unor atomi de oxigen. Apoi sînt trataţi ionii (oxi) organilborat, cu formula generală $[R_nB(OR')_{4-n}]^-$, cu $n=1, 2, 3$ şi care se grupează în cele trei categorii; ionii de (hidroxi) organilborat (R'=H); ionii de (organiloxi) organilborat (R'=organil) şi ionii de (hidroxi) (organiloxi) organilborat (R'=H şi organil). În lucrare sînt incluse şi cîteva date privitoare la sărurile care conţin borul negativ legat de oxigen, precum şi un exemplu de (hidrotio) organilborat. Specialiştii vor considera utile de asemenea descrierile de ioni de aminoborat şi derivaţii acestuia, evidenţiindu-se în mod special ionul de (1-pirozalil) ca fiind cel mai reprezentativ. În capitolul 11 se tratează despre ionii de tetraorganilborat, care se caracterizează prin existenţa borului anionic tetracoordinat şi prin existenţa a 4 legături B—C. Aceştia au formula generală $[BRR^1R^2R^3]$ unde cu R sînt notate grupările organice ca: alchil, alchenil, alchinil, acil. Ultimul capitol al tratatului Gmelin se referă la ionii boranocarboxilici şi derivaţii acestora.

Fiecare capitol este urmat de o vastă bibliografie adusă pînă în anul 1974, ceea ce face ca acest volum să constituie o importantă sursă de informare.

ILEANA ILIE

AUREL IOVI
VASILE URDEA
CAIUS HAIDUC
GHEORGHE PÂRLEA

Studii asupra procesului de obținere a îngrășămintelor complexe

D.C.631.893

This paper presents the laboratory researches regarding the influence of the *p*H, and the $N:P_2O_5$ — ratio on the solubility of the P_2O_5 from nitrophosphates, obtained through the neutralisation with ammonia of the solutions, resulted from the decomposition of the phosphatic rock with nitric acid and the partial separation of the calciumnitrate through cooling.

În ultimul timp, o atenție deosebită se acordă, atît pe plan mondial cît și național, obținerii îngrășămintelor complexe concentrate — nitrofosfați. Procesul de obținere a acestora constă în descompunerea fosfaților naturali cu acid azotic și prelucrarea ulterioară cu amoniac a soluției obținute [1]. În funcție de metoda de prelucrare a soluției, se pot obține fie îngrășăminte simple cu azot (azotat de calciu sau azotat de amoniu) sau cu fosfor (precipitat) [2—5], fie îngrășăminte complexe duble ($N—P_2O_5$)-nitrofos, sau triple ($N—P_2O_5—K_2O$)-nitrofosca. Obținerea îngrășămintelor simple nu s-a răspîndit din cauza schemelor tehnologice complicate, legate de cheltuieli mari de investiții și exploatare [6]. Îngrășămintele complexe concentrate (nitrofos și nitrofosca) se fabrică pe scară largă în mai multe sorturi, deosebindu-se între ele prin raportul $N:P_2O_5:K_2O$ și compoziție [1, 7—11]. Ele conțin: azotul în formă nitrică (KNO_3), amoniacală [$NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$] și amoniaconitrică (NH_4NO_3); fosforul în formă solubilă în apă [$NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$] și solubilă în citrat ($CaHPO_4$); potasiu în formă de KCl și KNO_3. Din punct de vedere practic, solubilitatea fosforului în apă trebuie să fie mai mare de 40% [12, 13].

Nitrofosfații prezintă o serie de avantaje în comparație cu celelalte îngrășăminte [1]: conținut ridicat în elemente nutritive (34—50%) [7, 14]; eficacitate agrochimică mare; posibilități de modificare a raportului dintre elementele nutritive și, prin urmare, posibilitate de aplicare pe diferite soluri și la diferite culturi; răspîndire uniformă a componenților în masa îngrășămîntului; proprietăți fizice bune.

Descompunerea fosfaților naturali cu acid azotic, primul stadiu al prelucrării lor în îngrășăminte complexe, este un proces complex și poate fi exprimat prin reacția globală:

$$Ca_5(PO_4)_3F + 10HNO_3 = 5Ca(NO_3)_2 + 3H_3PO_4 + HF$$

Pentru descompunere se utilizează, de obicei, acid azotic de 45—55 sau 55—65% [8, 15, 16]. În soluția azotică rezultată raportul $CaO:P_2O_5$ este aproximativ același ca și în fosfatul natural. În îngrășămintele complexe fosforul trebuie să se afle în formă asimilabilă, adică raportul $CaO:P_2O_5 \leqslant 2:1$. Prin urmare, o condiție esențială a prelucrării soluțiilor nitrice în îngrășăminte o constituie scăderea corespunzătoare a raportului $CaO:P_2O_5$. Excesul de calciu poate fi înlăturat din sistem fie prin răcirea soluției cu separare de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, fie prin legare sub formă de $CaSO_4$, $CaHPO_4$ sau $CaCO_3$, introducîndu-se în sistem corespunzător acid sulfuric, respectiv sulfați, acid fosforic sau bioxid de carbon. Prin neutralizarea cu amoniac sau amoniacați a soluției se obține nitrofosul, iar prin adaosul de săruri de potasiu rezultă nitrofosca. O atenție foarte mare se acordă obținerii nitrofosfaților cu un conținut cît mai ridicat de P_2O_5 solubil în apă [1, 17, 18].

Cea mai importantă fază a procesului de obținere a nitrofosfaților o reprezintă neutralizarea soluției cu amoniac, ea determinînd compoziția produsului obținut și raportul dintre elementele nutritive. Întrucît în literatura de specialitate nu există date suficiente privind condițiile de realizare a acestei faze, s-a pus problema stabilirii condițiilor optime de neutralizare a soluțiilor rezultate din materii prime diferite, care să permită obținerea unor sorturi noi de îngrășăminte cu solubilitate ridicată a P_2O_5 și cu raporturi variabile între elementele nutritive.

În această lucrare se prezintă studiile de laborator privind influența *p*H-ului, respectiv a raportului $N:P_2O_5$, asupra solubilității P_2O_5 din nitrofosfații obținuți prin neutralizarea cu amoniac a soluțiilor cu o compoziție asemănătoare cu a soluțiilor rezultate în urma descompunerii apatitei cu acid azotic și separarea parțială a azotatului de calciu prin răcire.

Pentru obținerea soluțiilor s-au utilizat substanțe chimice pure: acid fosforic de 85%, acid azotic de 65%, azotat de calciu $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, iar pentru neutralizare s-a folosit amoniac soluție ~ 25%. Modul de lucru a fost următorul: un volum bine determinat de soluție s-a neutralizat cu cantități diferite de amoniac sub continuă agitare la temperatură constantă (temperatură de circa 25°C). Masei de reacție

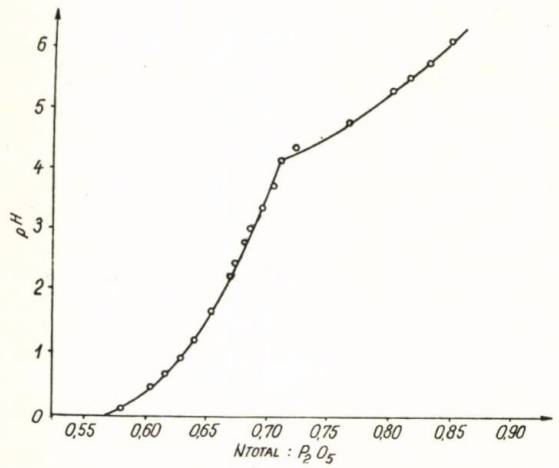


Fig. 1. Dependența *p*H-ului masei de reacție de raportul N_{total}: P_2O_5 la un raport P_2O_5:CaO = 6,7:1.

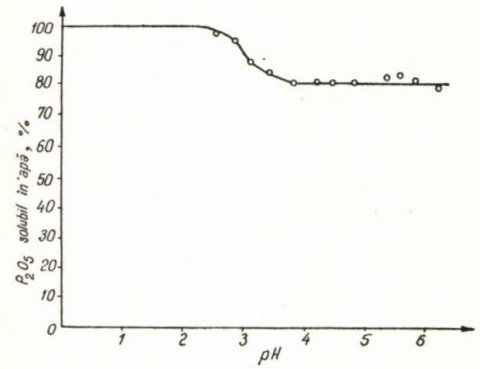


Fig. 2. Dependența gradului de solubilitate a P_2O_5 în apă în funcție de *p*H-ul masei de reacție, la un raport P_2O_5:CaO = 6,7:1.

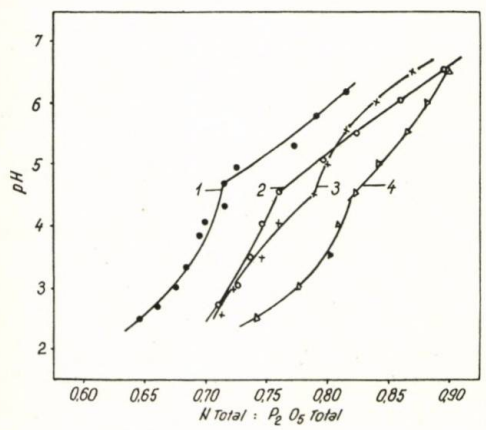


Fig. 3. Dependența *p*H-ului masei de reacție de raportul N_{total}: P_2O_5 total la raporturi diferite P_2O_5 total: CaO: *1*—8:1; *2*—5,07:1; *3*—4,24:1; *4*—3,17:1

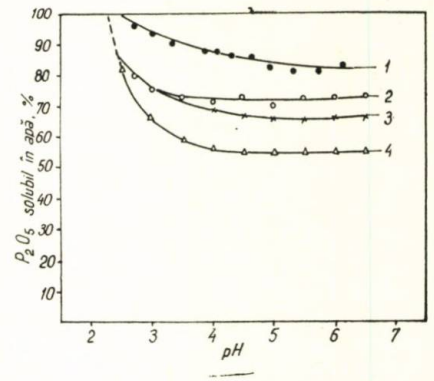


Fig. 4. Dependența gradului de solubilitate a P_2O_5 în apă în funcție de *p*H-ul masei de reacție, la diferite raporturi P_2O_5 total: CaO: *1*—8:1; *2*—5,07:1; *3*—4,24:1; *4*—3,17:1.

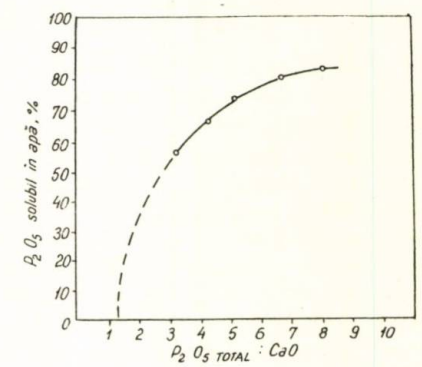


Fig. 5. Dependența solubilității minime a P_2O_5 în apă de raportul P_2O_5 total: CaO.

obținute i s-a măsurat *p*H-ul și i s-a determinat conținutul în P_2O_5 și azot [19].

Pentru măsurarea *p*H-ului masei de reacție s-a folosit un *p*H-metru de tip OP 201/1 Radelkis, de proveniență R.P.U., respectiv un *p*H-metru de tip MV-84 din R.D.G.

Conținutul de P_2O_5 solubil în apă a fost determinat gravimetric prin metoda clasică cunoscută (precipitare ca $MgNH_4PO_4$ și calcinare la pirofosfat), prin metoda complexonometrică (titrare cu $MgCl_2$ în prezență de erio T) și prin metoda colorimetrică (cu molibdat de amoniu) utilizînd un SPEKOL 50.

Conținutul de P_2O_5 insolubil în apă (solubil în citrat) s-a determinat gravimetric prin metoda clasică cunoscută, iar cel de azot, prin metoda Kjeldhal, iar cel de CaO prin metoda clasică-permanganometric.

Cercetările s-au efectuat asupra unor soluții cu conținut variabil în calciu, ceea ce corespunde la un grad diferit de separare a azotatului de calciu din soluția rezultată la descompunerea rocii fosfatice, respectiv la un raport diferit P_2O_5:CaO în soluția supusă neutralizării. Compoziția medie a soluțiilor este dată în tabelul 1.

Rezultatele cercetărilor experimentale sînt prezentate în figurile 1—5.

Determinările experimentale efectuate asupra soluției cu raport P_2O_5:CaO = 6,7:1 au arătat că la *p*H > 2,0 apare P_2O_5 insolubil în apă. Ca atare, cercetările asupra celorlalte soluții s-au efectuat pentru un *p*H > 2,0.

După cum rezultă din datele experimentale, între *p*H-ul masei de reacție și raportul N_{total}: P_2O_5 există o interdependență bine definită (fig. 1 și 3), care

Tabelul 1

COMPOZIȚIA SOLUȚIILOR

Soluția	1	2	3	4	5
	Compoziția, %				
H_3PO_4	32,8	35,1	33,2	32,3	30,6
HNO_3	19,0	20,4	19,2	18,7	17,7
$Ca(NO_3)_2$	10,4	8,9	13,9	16,2	20,5
H_2O	37,8	35,6	33,7	32,8	31,2
P_2O_5:CaO	6,7:1	8:1	5,07:1	4,24:1	3,17:1

depinde de compoziția inițială a soluției (excesul de acid azotic, conținutul de azotat de calciu).

La soluțiile studiate, în funcție de raportul N_{total}: P_2O_5, pH-ul masei de reacție prezintă o creștere pronunțată pînă la $p\text{H} \cong 4{,}5$, după care aceasta este mai lentă. Inflexiunea curbelor este cu atît mai pronunțată cu cît raportul $P_2O_{5\,total}$: CaO este mai mare.

Din studiul influenței pH-ului asupra solubilității P_2O_5 în apă (fig. 2 și 4) rezultă că pentru toate soluțiile la $p\text{H} > 2{,}0$ solubilitatea P_2O_5 în apă scade mult, atinge valoarea minimă la $p\text{H} \sim 3{,}5$ și apoi rămîne constantă. Solubilitatea minimă a P_2O_5 în apă depinde de raportul $P_2O_{5\,total}$: CaO și este cu atît mai mare cu cît acest raport este mai ridicat (fig. 5). Prin urmare, întreaga cantitate de CaO din soluții practic se transformă în $CaHPO_4$ în domeniul de $p\text{H} \cong 2{,}0-3{,}5$.

La $p\text{H} > 6{,}5$ apare în sistem fosfatul tricalcic, respectiv începe procesul de retrogradare a P_2O_5.

Pe baza datelor experimentale se poate presupune următorul chimism al procesului în funcție de pH.

Pînă la $p\text{H} \cong 2{,}0$ are loc procesul de neutralizare a acidului azotic, de neutralizare parțială a acidului fosforic și de formare a fosfatului monocalcic:

$$HNO_3 + NH_3 = NH_4NO_3 \quad (1)$$

$$Ca(NO_3)_2 + 2NH_3 + 2H_3PO_4 = 2NH_4NO_3 + Ca(H_2PO_4)_2 \quad (2)$$

$$NH_3 + H_3PO_4 = NH_4H_2PO_4 \quad (3)$$

În domeniul $p\text{H} \cong 2{,}0—4{,}0$ au loc transformarea practic totală a fosfatului monocalcic în fosfat dicalcic și desăvîrșirea procesului de formare a fosfatului monoamoniacal:

$$Ca(H_2PO_4)_2 + NH_3 = CaHPO_4 + NH_4H_2PO_4 \quad (4)$$

În limitele de $p\text{H} = 4{,}5—6{,}5$ se formează fosfatul diamoniacal:

$$NH_4H_2PO_4 + NH_3 = (NH_4)_2HPO_4 \quad (5)$$

ceea ce determină o mărire a raportului N:P_2O_5 din sistem.

La valori ale pH-ului mai mari de 6,5, în sistem apare fosfatul tricalcic:

$$3CaHPO_4 + 2NH_3 = Ca_3(PO_4)_2 + (NH_4)_2HPO_4 \quad (6)$$

ceea ce determină o retrogradare a P_2O_5, și deci, o micșorare a P_2O_5 asimilabil de către plante.

Concluzii

Pe baza datelor experimentale s-a stabilit că între pH-ul masei de reacție și raportul N_{total}: $P_2O_{5\,total}$ există o interdependență bine definită, remarcîndu-se o inflexiune la $p\text{H} \cong 4{,}5$.

Gradul de solubilitate a P_2O_5 în apă depinde de pH-ul masei de reacție. El se micșorează brusc la $p\text{H} > 2$. La $p\text{H} > 3{,}5$ se atinge solubilitatea minimă a P_2O_5 în apă, deci practic tot calciul din sistem este transformat în fosfat dicalcic $CaHPO_4$.

Gradul de solubilitate minim al P_2O_5 în apă depinde de raportul $P_2O_{5\,total}$: CaO și este cu atît mai mic cu cît acest raport este mai scăzut.

La $p\text{H} > 6{,}5$ în sistem apare fosfatul tricalcic, respectiv are loc procesul de retrogradare a P_2O_5.

Pe baza datelor experimentale s-a presupus chimismul procesului de neutralizare a soluțiilor provenite de la descompunerea rocilor fosfatice cu acid azotic și separarea excesului de calciu în formă de azotat de calciu prin răcire.

Se pot obține îngrășăminte solide cu solubilitatea totală a P_2O_5 în apă, dacă soluțiile se neutralizează la $p\text{H} \leqslant 2$. În acest caz rezultă un raport N_{total}: :$P_2O_{5\,total}$ relativ mic și este necesar un aport exterior de azot legat, (NH_4NO_3, uree) pentru a se asigura un conținut de azot mai ridicat în îngrășămînt.

Îngrășămintele cu solubilitate ridicată a P_2O_5 în apă (peste 80%) se pot obține dacă se pleacă de la soluții cu raport $P_2O_{5\,total}$: CaO mare, deci de la soluții cu un grad înalt de separare a calciului din sistem (85—90%).

Un raport ridicat N_{total}: $P_2O_{5\,total}$ în îngrășăminte se poate obține dacă neutralizarea soluțiilor cu un conținut definit în calciu se realizează la pH ridicat, dar mai mic decît 6,5. În acest caz, însă, întreaga cantitate de calciu se va afla legată sub formă de $CaHPO_4$ insolubil în apă (solubil, însă, în citrat și asimilabil de plante).

Bibliografie

1. Iovi, A., Tehnologia îngrășămintelor minerale, Lit. I. P. Timișoara, 1970.
2. Iovi, A., Tehnologia acidului fosforic și fosfaților tehnici, Lit. I. P. Timișoara, 1975.
3. Margolis, F. G., Dubovițchi, A. M. și Glazova, T. V., Him. prom., nr. 1, 1956, p. 26.
4. Mozaj, W. și Kwiecien, J., Chem. Przemysl, **34**, nr. 8, 1955, p. 449.
5. Strelzoff, S., Chem. Eng., **75**, nr. 15, 1968, p. 121.
6. Klevke, V. A., Poliacov, N. N. și Alexeeva, L. Z., Tehnologhiia azotnîh udobrenii, Goshimizdat, Moscva, 1963.
7. Levereș, V. I., Him. prom., nr. 8, 1975, p. 52.
8. * * * Phosphorus Potassium, nr. 21, 1966, p. 18, 22.
9. Artemenco, E. V., Ocrugolova, A. A., Sidorov, N. A., și Cehovschih, A. I., Izv. V.U.Z. Him. i him. tehn., **16**, nr. 3, 1973, p. 419.
10. Cuvșcinicov, I. M., Troițcaia, S. A., Frolchina, V. A., Golidin, G. S. și Averbuh, C. O., Him. prom., nr. 7, 1973, p. 38.
11. Unanianc, T. P., Agrohimia, nr. 4, 1973, p. 149.
12. Slak, A. V., Farm. Chem., **130**, nr. 7, 1967, p. 30.
13. Slak, A. V., Farm. Chem., **130**, nr. 4, 1967, p. 28.
14. Krolik, F., Chemik, nr. 7—8, 1963, p. 199.
15. * * * Phosphorus Potassium, nr. 30, 1967, p. 21.
16. Banthien, H., Allg. Prakt. Chem., **18**, nr. 4, 1967, p. 104.
17. * * * Chem. Process Eng., **53**, nr. 7, 1972, p. 42.
18. Blouin, G. M., J. Agric. Food Chem., **18**, nr. 2, 1972.
19. Pozin, M. E. și alții. Rucovodstvo c practiceschim zaniatiam po tehnologhii neorganiceschih veșestv, Izd. Him. Lit., Leningrad, 1963.

PETRU GLÜCK
LAURENȚIU FILIPESCU
MIRCEA CARAGEA
ANGELA MARIAN

Cauzele și factorii agravanți ai colorării soluțiilor apoase de carbonat de sodiu

D.C.661.321

This paper presents the improvement possibilities of the calcinated soda quality, tackling mainly the problem of the coloration of the solution at the dissolving of soda into water.
It has also been stated that the iron in anionic form produces stable colorations of the solutions and that the forming of the anionic compounds of the iron can be avoided by adopting adequate tehnological working conditions in the calcination stage of the sodium bicarbonate.

Fabricarea sodei prin procedeul Solvay, una dintre cele mai vechi tehnologii aplicate la scară industrială, prezintă și astăzi o serie de probleme nerezolvate și de practici lipsite de o fundamentare teoretică riguroasă, fiind în consecință susceptibilă de perfecționare. În ultimii ani se constată o intensificare a lucrărilor de cercetare chemate să asigure vitalitatea acestei tehnologii într-o conjunctură din ce în ce mai nefavorabilă. Între altele, datorită pretențiilor mărite ale beneficiarilor și abundenței de sodă calcinată pe piața internațională, s-a înregistrat o sporire a exigenței privind calitatea produselor sodice. Alinierea la această tendință este o condiție „sine qua non" a competitivității oricărui producător.

Problema îmbunătățirii calității sodei calcinate este legată atît de mărirea purității produsului [1], cît și de aducerea lui în forme de prezentare avantajoase din punct de vedere tehnic și comercial. Unul dintre aceste aspecte, apărut în practica fabricației într-o formă acută, este coloratia sodei în soluție apoasă. Față de cerința beneficiarilor de a obține soluții perfect incolore, la dizolvarea sodei calcinate s-a constatat adeseori colorarea acestor soluții de la nuanțe slab-gălbui pînă la roșu-brun.

Avînd în vedere implicațiile sale, fenomenul a fost investigat în vederea stabilirii factorilor care determină colorarea soluțiilor apoase de carbonat de sodiu și a eliminării efectului lor în practica tehnologică.

Deși puțin numeroase, indicațiile bibliografice converg în a corela coloratia soluțiilor de sodă cu prezența fierului ca impuritate în acest produs. Te-Pan-Go [2] arată că prezența fierului dă sodei o nuanță roșie și recomandă limitarea conținutului de fier la 20 p.p.m. prin măsuri corespunzătoare de protecție anticorosivă. R a n t [3] subliniază că impurificarea bicarbonatului de sodiu cu fier, datorită spălării prea înaintate a coloanei de precarbonatare, are ca urmare apariția sodei colorate.

Totuși, în practica industrială, s-a constatat că între conținutul de fier și coloratia sodei în soluție nu există o relație cvasilineară. Uneori, pentru unul și același conținut de fier, două mostre diferite de carbonat de sodiu pot forma soluții colorate și soluții incolore. Mai mult, un produs cristalin de culoare albă la dizolvarea în apă poate forma soluții colorate.

Principial, nelinearitatea corelației prezentate s-ar putea explica prin:

a) posibilitatea formării mai multor combinații ale fierului, a căror acțiune colorantă este mai mult sau mai puțin eficientă;

b) existența altor cauze care provoacă colorarea suplimentară a soluțiilor.

1. Combinații cationice ale fierului în sistemul: $NaCl-NH_3-CO_2-H_2O$

Fierul existent în faza lichidă de compoziție variabilă a sistemului $NaCl—NH_3—CO_2—H_2O$, în ciclul de fabricație a sodei calcinate, provine în exclusivitate din procesul de coroziune a instalației industriale. Este puțin probabil ca fierul din materia primă să treacă în soluția de clorură de sodiu purificată, deoarece ușoara alcalinizare a saramurii permite separarea practic completă atît a Fe^{2+}, cît și a Fe^{3+}, datorită solubilității foarte mici a hidroxizilor corespunzători [4—9].

Parcurgînd etapele de amonizare, precarbonatare și carbonatare, faza lichidă își modifică continuu *p*H-ul și compoziția. Ca urmare, stabilitatea combinațiilor în care se găsește fierul în diverse etape ale procesului va fi în funcție de *p*H și, mai ales, de compoziția sistemului $NaCl—NH_3—CO_2—H_2O$.

C r a w f o r d [10] a arătat că în soluții alcaline viteza de coroziune a fierului este maximă la $pH = 7—10$ și că electroliții, bioxidul de carbon și oxigenul accelerează trecerea ionilor Fe^{2+} în soluție.

Deși în soluții amoniacale $Fe(OH)_2$ are o solubilitate neglijabilă, prezența ionilor de Cl^-, CO_3^{2-}, HCO_3^-, SO_4^{2-} etc., în concentrație mai mare de 10 g/l, determină o solubilizare a ionului Fe^{2+} pînă la concentrații de 60—70 g/l. K l o c k e și H i x o n [11] au confirmat natura cationică a combinațiilor

fierului dizolvat, propunînd pentru reprezentarea echilibrului procesului ecuația:

$$[Fe(NH_3)_x\ (H_2O)_y]\ Z \rightleftarrows [Fe(NH_3)_x\ (H_2O)_y]^{2+} + Z^{2-} \quad (1)$$

Cu toate că nu au putut fi puse în evidență speciile moleculare existente în soluție, autorii consideră că numerele de coordinație x și y au valori variabile în funcție de raportul NH_3 liber/NH_3 legat.

În coloana de carbonatare conținutul de amoniac liber scade considerabil și complecșii amoniacali trec în combinații mai puțin solubile:

$$[Fe(NH_3)_x(H_2O)_y](HCO_3)_2 + x\,CO_2 \rightleftarrows Fe(HCO_3)_2 + x\,NH_4HCO_3 + (y-x)\,H_2O \quad (2)$$

$$[Fe(NH_3)\,x\,(H_2O)\,y](OH)_2 + x\,CO_2 \rightleftarrows Fe(OH)_2 + x\,NH_4HCO_3 + (y-x)\,H_2O \quad (3)$$

În același timp, prezența oxigenului în gazele de carbonatare face posibilă și oxidarea ionului Fe^{2+} la Fe^{3+}.

K r a u s e [12] a demonstrat că ionul Fe^{2+} este foarte stabil atît în soluții acide, cît și în soluții alcaline, însă în prezența bioxidului de carbon oxidarea este completă și decurge cu viteze mari chiar la temperatura obișnuită:

$$4Fe(HCO_3)_2 + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)CO_3 + 4CO_2 + 2H_2O \quad (4)$$

În leșia-mumă din care precipită bicarbonatul de sodiu, carbonatul bazic de fier are o solubilitate de aproximativ 0,015% [13], valoare relativ ridicată ținînd seamă de concentrațiile reduse ale fierului în ciclul de fabricare a sodei calcinate.

Dozarea sulfurii de sodiu sau a oricărei combinații care conține ionul S^{2-}, în soluția amoniacală de clorură de sodiu, permite menținerea unui conținut redus de fier în aceste soluții, prin formarea unui strat pelicular protector de FeS pe suprafețele metalice în contact cu soluția.

Totuși, în coloana de precarbonatare, ionul S^{2-} nu mai exercită nici o acțiune protectoare deoarece FeS se solubilizează în soluțiile puternic carbonatate [13]:

$$FeS + 2CO_2 + 2H_2O \rightarrow Fe(HCO_3)_2 + H_2S \quad (5)$$

$$H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + S \quad (6)$$

De asemenea, excesul de sulfură de sodiu în coloana de carbonatare solubilizează combinațiile ionului Fe^{3+} [14], formînd produși care colorează puternic soluțiile:

$$Fe^{3+} + 2Na_2S \rightarrow FeNaS_2 + 3Na^+ \quad (7)$$

$$Fe^{3+} + 2(NH_4)_2S \rightarrow FeNH_4S_2 + 3NH_4^+ \quad (8)$$

Urmărirea pe o perioadă mai îndelungată a variației conținutului de fier în faza lichidă a sistemului NaCl—NH_3—CO_2—H_2O, precum și observațiile altor autori [1, 13] privind același fenomen, au dus la rezultate în concordanță cu datele din literatură asupra formării și descompunerii combinațiilor cationice ale fierului în ciclul de fabricare a sodei calcinate. Conținutul de fier crește substanțial în fazele de precarbonatare și carbonatare și este determinat de regimul tehnologic al operației de dezincrustare și de conținutul de oxigen în bioxidul de carbon utilizat pentru carbonatare.

În literatură nu se găsesc informații referitoare la repartiția fierului între bicarbonatul precipitat și leșia-mumă. Totuși, adsorbția fierului pe cristalele de bicarbonat în creștere și hidroliza combinațiilor fierului la grade mari de carbonatare sau în operația de spălare a precipitatului sînt procese care contribuie în mod cert la impurificarea bicarbonatului de sodiu cu compuși ai fierului. În condițiile în care are loc procesul de carbonatare și spălare, distribuția fierului între faza lichidă și cea solidă are un caracter aleatoriu.

2. Combinații anionice ale fierului în sistemul: NaCl—NH_3—CO_2—H_2O

Combinațiile cationice insolubile ale fierului se dizolvă ușor în soluții concentrate de hidroxid de sodiu formînd complecși de tipul $Na_n[Fe(OH)_{n+3}]^{n-}$, în care n variază în funcție de temperatura și concentrația hidroxidului de sodiu [15—17]. La concentrații foarte ridicate ale hidroxidului de sodiu se separă din soluție feriții de sodiu, compuși care se descompun rapid dacă sînt izolați de soluția din care au precipitat [18—20]. Reducerea concentrației hidroxidului sau carbonatarea acestor soluții determină hidroliza combinațiilor anionice și trecerea fierului în combinații cationice insolubile.

În ciclul de fabricare a sodei calcinate, formarea combinațiilor anionice ale fierului în faza lichidă a sistemului NaCl—NH_3—CO_2—H_2O este puțin probabilă datorită concentrațiilor reduse ale ionului OH^- în oricare din fazele procesului. Aceste combinații se pot forma totuși în anumite condiții în faza solidă a sistemului NaCl—NH_3—CO_2—H_2O, și anume în faza de calcinare a bicarbonatului de sodiu, ca urmare a reacției:

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaFeO_2 + CO_2 \quad (9)$$

În mod accidental, în anumite zone ale calcinatoarelor încălzite cu foc direct se pot atinge condițiile în care reacția (9) se desfășoară cu viteză apreciabilă.

T s c h u d y și K e s s l e r [21] au arătat că reacția dintre Fe_2O_3 și Na_2CO_3 începe la 300°C, iar compozitia produsului de reacție depinde de raportul molar Na_2O/Fe_2O_3. În condițiile unui exces mare de Na_2CO_3, pe lîngă formele α și β ale $NaFeO_2$ au mai fost identificate combinațiile: Na_3FeO_3, Na_5FeO_4, $Na_2Fe_2O_6$, $Na_2Fe_2O_5$ [21, 22]. Vaporii de apă [23] și calitatea Fe_2O_3 (activ sau inactiv) [24] au o influență covîrșitoare asupra vitezei de reacție.

Deși $FeCO_3$ se descompune la 480—510°C [25], posibilitatea ca reacția (9) să aibă loc este mărită, deoarece fierul poate apărea și sub forma altor combinații, care la temperatură joasă se descompun cu formare de Fe_2O_3 activ. În plus, în condițiile de funcționare a calcinatoarelor cu încălzire directă, fierul poate proveni din corodarea directă a virolei calcinatorului.

3. Rezultate experimentale și interpretarea lor

3.1. *Analiza sistematică a conținutului de fier în soda calcinată*

Primele informații cu privire la colorarea soluțiilor de sodă calcinată s-au obținut prin colectarea sistematică a datelor din instalația industrială și corelarea acestora cu alți parametri ai procesului tehnologic. Încercările de a exprima cantitativ intensitatea colorației, pe baza absorbției luminii la o anumită lungime de undă, au fost abandonate datorită turbidității diferite a probelor. Din această cauză, soluțiile, conținînd 10 g Na_2CO_3 la 100 ml soluție, au fost clasificate în: puternic colorate, slab colorate și incolore, ceea ce s-a dovedit a fi perfect satisfăcător din punct de vedere practic.

Fierul din soda calcinată a fost determinat spectrofotometric prin metoda indicată de STAS 3086/52.

Conținutul de fier în soda calcinată a fost urmărit pe zile, schimburi și calcinatoare. În tabelul 1, în care se prezintă cele mai semnificative dintre rezultatele experimentale obținute, au fost încadrate probele care au dat soluții puternic colorate.

La o primă analiză a datelor se pot remarca următoarele:

— lipsa unei corelații absolute între conținutul de fier și coloratia probelor;

— situația favorizată a probelor obținute în calcinatorul cu abur, atît în ceea ce privește conținutul de fier, cît și coloratia soluțiilor de sodă calcinată;

— creșterea conținutului de fier în timpul calcinării în calcinatoarele încălzite cu foc direct, datorită coroziunii puternice a aparatului.

Conținutul mediu de fier al celor trei categorii calitative de sodă calcinată obținute într-una din perioadele de experimentare a fost:

a) puternic colorate: 33 probe — 22,5 p.p.m. (Fe_2O_3 33,8 p.p.m.)
b) slab colorate: 85 probe — 11,9 p.p.m. (Fe_2O_3 18,0 p.p.m.)
c) incolore: 91 probe — 8,3 p.p.m. (Fe_2O_3 12,5 p.p.m.)

Aceste date constituie doar o verificare calitativă a informațiilor din literatură referitoare la colorarea sodei datorită compușilor fierului. Lipsa unei corelații absolute între conținutul de fier și intensitatea culorii a sugerat o investigare mai profundă pentru identificarea combinațiilor care produc colorarea soluțiilor de sodă.

3.2. *Încercări preliminare de identificare a combinațiilor care produc colorarea soluțiilor de sodă*

a. Adăugarea de substanțe oxidante (apă oxigenată, acid percloric) sau reducătoare (hidroxilamină) nu duce la o modificare vizibilă a culorii. Soluțiile de carbonat de sodiu impurificate cu sulfură de sodiu au o culoare galben-deschis [13]. Prin oxidarea sau reducerea sulfurii rezultă produși care nu colorează soluția de sodă.

b. Substanța care cauzează colorarea soluțiilor se află într-o stare metastabilă. În unele probe, separarea unor precipitate puternic colorate a avut loc spontan sau prin filtrare, conținutul de fier a scăzut apreciabil (de la 25—30 la 2—10 p.p.m.), iar culoarea a dispărut sau s-a redus ca intensitate. Totuși, o serie de probe și-au păstrat culoarea inițială un timp îndelungat și conținutul de fier nu s-a modificat după filtrare.

c. Acidularea ușoară a soluțiilor colorate determină schimbarea nuanței culorii.

Alcalinizarea soluției colorate provoacă aglomerarea unui precipitat de culoare roșcată. Precipitarea este necontrolabilă și poate avea loc într-un interval de cîteva minute sau cîteva ore.

d. Prin barbotarea de hidrogen sulfurat în soluțiile colorate de sodă, acestea își schimbă culoarea în verde, intensitatea culorii fiind aproximativ proporțională cu cea inițială, roșie-brună. După 20—30 de ore se formează un precipitat fin de culoare verde-negru, iar soluția limpede este incoloră și are un conținut redus de fier.

Aceste observații dovedesc în mod cert că există o relație directă între existența fierului în soluțiile de sodă și coloratia lor.

Metastabilitatea combinațiilor care colorează soluțiile de sodă, schimbarea nuanței culorii sau formarea precipitatelor puternic colorate la acidulare sau alcalinizare sînt efecte directe ale hidrolizei combinațiilor fierului existent în sodă, fie în formă anionică, fie în formă cationică. Zaițev [26] a identificat în soluțiile de carbonat de sodiu următorii produși de hidroliză ai combinațiilor fierului trivalent: $FeOHCO_3$; $2Fe_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 6H_2O$; $9Fe_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 12H_2O$; $3Fe_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 8H_2O$; $3Fe_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 4H_2O$; $Fe_2O_3 \cdot Fe_2(CO_3)_2 \cdot 8Fe(OH)_2$ și $9Fe_2(OH)_6 \cdot Fe_2CO_3(OH)_4$ (nu a fost identificat $Fe_2(CO_3)_2 \cdot xH_2O$). Markicev și Kirilov [27] au arătat că fierul bivalent se găsește sub formă de $Fe(OH)_2$ la $pH > 8,5$, $Fe(OH)_2 \cdot FeCO_3$ la $pH < 7,0$ și $FeCO_3$ la pH 7—8,5.

După cum reiese din cele menționate, realizarea hidrolizei combinațiilor fierului prin mai multe mecanisme și formarea în consecință a unei serii de produși de reacție explică în mare măsură comportarea soluțiilor colorate de sodă calcinată.

3.3. *Identificarea combinațiilor fierului în soluțiile colorate de sodă*

La punctele 1 și 2 s-a arătat că în soda calcinată fierul se poate găsi atît sub formă cationică, cît și sub formă anionică. Combinațiile cationice sînt produse insolubile care la dizolvarea sodei ar trebui să fie regăsite în totalitate în partea rămasă nedizolvată. Totuși, la gradul mare de dispersie a fierului, nu este exclus ca particulele foarte fine să rămînă suspendate în soluția concentrată de carbonat de sodiu și după o perioadă de timp să se depună. O eventuală hidroliză a acestor combinații după ce au fost calcinate odată cu bicarbonatul este practic exclusă. În consecință, culoarea stabilă a soluțiilor nu se datorește dispersiei fine sau hidrolizei compușilor cationici ai fierului.

Combinațiile anionice ale fierului, deși instabile în soluțiile de carbonat, sînt solubile, și la dizolvarea sodei vor trece integral în soluție, după care, în urma hidrolizei, se pot transforma în compuși insolubili:

$$2\,x\,FeO_2^- + y\,CO_3^{2-} + (x + y + z)\,H_2O \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows y\,Fe_2O_3 \cdot y\,CO_2 \cdot z\,H_2O + 2\,(x + y)\,OH^- \qquad (10)$$

Tabelul 1

CONȚINUTUL DE Fe ÎN SODĂ (p.p.m.)

Calcinator	Ziua / Schimb	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	I	14,5	12,5							12,0	8,5	8,5					17,5	
	II			13,0		27,0				17,0	11,5	13,7	17,0					18,5
	III			10,5						13,5	11,5	14,0	11,5				20,0	7,0
2	I	18,5	30,2						9,6			13,5		9,7		14,0	11,0	
	II			10,5					8,8			11,0	14,5		12,5	10,0		
	III								16,5			25,0	10,2				14,0	
3	I	64,5			13,5			10,0	7,7	13,0	9,5			14,0		8,0	10,5	
	II			12,0	10,2	25,5			10,9	19,5	9,0				11,2	9,5		24,5
	III			12,5	10,8	13,5	4,5		15,0	10,0							14,5	11,6
4	I	49,5	26,5					10,0	5,8	15,5	16,0	12,0		11,5		11,5		
	II			5,5	16,5	20,0			5,8	11,5	7,5	14,0			9,0			15,5
	III			15,0	4,5	8,5	5,1		17,0	9,5	8,5	13,5	5,5				11,5	10,0
5	I	20,5	12,2		12,5			9,0	5,8	7,5		16,0		12,5		5,1	24,5	
	II			6,0	8,3	25,0			3,2	9,5	11,5	9,7			12,5	12,2		15,0
	III			16,0	8,3	14,5	6,4		14,0	11,5	9,5	10,0	21,0					
6	I	12,0	5,1															
	II																	
	III																	
7	I	18,5			16,0			7,0	7,0							7,0	14,5	
	II			8,5	10,8	22,5			7,7						8,0	10,5		
	III				8,3	9,5	10,9		10,0									
8	I				19,0					7,5	13,0	10,2		24,5		2,6	9,5	
	II				11,5	36,6				8,0	11,0	7,5				12,5		
	III				10,2	14,0				14,5		10,0	19,7					
DKT	I				11,0			7,0	3,2	9,5	11,5	7,0		10,5		8,0		
	II			13,5		16,5			3,8	7,7	11,5	10,0			13,0	10,5		7,0
	III			10,6	5,1	7,5	3,7		9,6	11,0		8,5	16,5					10,6

Între feritul de sodiu și produșii de hidroliză se stabilește un echilibru dinamic, ceea ce presupune o stabilitate mai mare a coloratiei soluțiilor. Reducerea conținutului în fier la filtrarea soluțiilor colorate este rezultatul trecerii parțiale a feritului solubil în carbonați bazici insolubili.

Identificarea combinațiilor anionice ale fierului direct în soda calcinată prin metoda difracției de raze X este practic imposibilă, datorită concentrațiilor foarte mici ale fierului.

În scopul punerii în evidență a combinațiilor anionice ale fierului în soluțiile de sodă, au fost efectuate următoarele experimente:

a. *Depunerea electrolitică a fierului din soluții colorate.* Soluțiile colorate de sodă au fost supuse electrolizei într-un aparat de laborator tip EP-4, lucrîndu-se la o tensiune de 6—8 V. În mod normal, la cei doi electrozi se descarcă oxigen și, respectiv, hidrogen. După aproximativ o oră, soluția se decolorează și la catod se observă formarea unei depuneri de culoare neagră. Fierul din soluție s-a descărcat la catod și corespunzător conținutul de fier al soluției a scăzut la 2—3 p.p.m. Inversînd polaritatea și protejînd catodul cu un tub de PVC avînd la partea inferioară o membrană semipermeabilă, fierul depus anterior se redizolvă, însă nu se mai poate depune la catod. După redizolvarea completă a fierului soluția este incoloră. Dacă fierul se află inițial în forma anionică, depunerea sa la catod este un proces complex și probabil se desfășoară în mai multe etape:

$$FeO_2^- + 2\ H_2O + (n-1)\ OH^- \rightleftarrows [Fe(OH)_{n+3}]^{n-} \quad (11)$$

$$[Fe(OH)_{n+3}]^{n-} \rightleftarrows Fe^{3+} + (n+3)\ OH^- \quad (12)$$

$$Fe^{3+} + 3\ e^- \rightarrow Fe \quad (13)$$

Alcalinizarea ușoară a soluției în timpul electrolizei (*p*H crește de la 11,3 la 12,5) datorită descărcării concomitente a ionului CO_3^{2-} favorizează reacția (11).

Fierul redizolvat este în mod cert fier cationic. Concentrația redusă a ionilor OH^- în soluție în momentul redizolvării fierului este insuficientă pentru complexarea ionilor Fe^{3+}. Absența coloratiei aceleiași soluții la același conținut de fier este o dovadă sigură că fierul în forma cationică nu poate provoca colorarea soluțiilor de sodă calcinată.

b. *Reținerea pe schimbători de ioni a combinațiilor fierului.* Soluția colorată de sodă a fost trecută peste două coloane încărcate cu rășini schimbătoare de ioni în forma R—H și, respectiv, R—OH. S-a constatat că, indiferent de viteza de trecere a soluției, combinațiile fierului care produc colorarea soluțiilor se reține numai pe coloana încărcată cu rășina R—OH.

Tabelul 2

CONȚINUTUL DE FIER ÎN SOLUȚIE DUPĂ REȚINEREA PE SCHIMBĂTOR DE IONI (p.p.m. FAȚĂ DE Na_2CO_3 DIZOLVAT)

Înălțimea stratului, cm	Tipul de rășină	
	R—H	R—OH
30	12,5 (colorat)	6,5 (incolor)
15	14,5 (colorat)	11,5 (incolor)
7,5	30,0 (colorat)	17,5 (slab colorat)
30	R − H + R − OH	
	4,0 (incolor)	

În tabelul 2 sînt prezentate rezultatele obținute prin trecerea unei cantități fixe de soluție cu viteza de 2×10^{-2} m/s peste ambele tipuri de rășini încărcate în coloane cu înălțime variabilă. Rezultatele obținute dovedesc că în soluțiile de carbonat de sodiu se găsesc atît combinații anionice, cît și combinații cationice, acestea din urmă provenind din primele, cu care se află în echilibru, conform ecuației (10). Reținerea combinațiilor cationice (parțială sau totală) nu elimină culoarea soluțiilor, în schimb după reținerea combinațiilor anionice soluțiile rămîn incolore.

Folosind aceleași rășini în forma R—Na și, respectiv, R_2CO_3 (spălate cu soluții concentrate de Na_2CO_3) s-au obținut rezultate identice.

Experimentarea a fost repetată cu mai multe tipuri de rășini cu porozitate diferită. O serie de experiențe au fost reluate cu rășini regenerate după metodele uzuale (forma R—H și R—OH) și o altă serie cu rășini spălate timp îndelungat cu soluții de carbonat de sodiu p.a. de aceeași concentrație cu soluțiile colorate de sodă brută. Rezultatele au confirmat că fierul este reținut numai prin schimb ionic, iar combinațiile colorate numai pe rășinile anionice. Condițiile în care a fost condusă experimentarea au exclus posibilitatea hidrolizei combinațiilor fierului și a adsorbției pe rășinile schimbătoare de ioni. Astfel, a rezultat în mod clar că fierul anionic provoacă colorarea soluțiilor concentrate de sodă calcinată.

4. Recomandări privind practica industrială

Deși studiul prezentat este susceptibil de îmbunătățiri ulterioare sub aspect teoretic, implicațiile sale practice sînt pe deplin elucidate.

Adoptarea unui regim tehnologic care să permită obținerea sodei calcinate de calitate superioară care să nu formeze soluții colorate la dizolvare se bazează pe:

a) reducerea conținutului de fier din sodă în valoarea absolută;

b) împiedicarea trecerii fierului din forma cationică, predominantă înainte de calcinare, în forma anionică, în timpul calcinării bicarbonatului de sodiu.

În ceea ce privește primul deziderat, la punctele 1 și 2, pe baza informațiilor din literatură, sînt prezentate atît sursele de impurificare cu fier a sodei, cît și mijloacele de diminuare a proceselor de coroziune a aparaturii.

Elaborarea unui complex de măsuri valabil în toate situațiile pentru asigurarea unui regim tehnologic optim de exploatare, mai ales în fazele de precarbonatare și carbonatare, constituie punctul-cheie al acestei acțiuni.

Funcționarea calcinatoarelor are, de asemenea, un rol important în asigurarea purității înalte a sodei. Deosebirea marcantă între calitatea produsului obținut în calcinatoarele încălzite cu foc direct și în cele încălzite cu abur demonstrează că supraîncălzirile

locale în calcinatoarele încălzite cu foc direct sînt determinante pentru trecerea fierului în formă anionică şi obţinerea unui produs nesatisfăcător din punctul de vedere al coloraţiei. La punctul 2 s-a arătat că ridicarea temperaturii şi prezenţa vaporilor de apă accelerează reacţia (9). În practica industrială este cunoscut faptul că „forţarea" calcinatoarelor duce la supraîncălziri locale, care pot atinge temperatura la care reacţia (9) se desfăşoară cu viteze apreciabile. În acelaşi timp, alimentarea bicarbonatului de sodiu cu umiditate ridicată contribuie substanţial la accelerarea reacţiei (9) şi, deci, la creşterea conţinutului în fier anionic.

În acest sens, se consideră că exploatarea raţională a calcinatoarelor trebuie să se bazeze pe observaţii de lungă durată asupra umidităţii-limită şi a ritmului de extracţie a sodei pentru care produsul nu conţine fier anionic. Un indice sintetic cu care trebuie corelată calitatea sodei din punctul de vedere al coloraţiei este dilatarea calcinatorului. Corelaţia coloraţie—dilatare pe o perioadă lungă de funcţionare a confirmat ipoteza limitării dilatării calcinatoarelor la 110—140 mm, în vederea obţinerii unui produs de calitate superioară.

Rezultatele prezentate în tabelul 1 şi limitările impuse funcţionării calcinatoarelor încălzite cu foc direct impun în perspectivă înlocuirea sistematică a acestora cu calcinatoare încălzite cu abur.

5. Concluzii

1. Au fost analizaţi factorii care provoacă colorarea soluţiilor obţinute la dizolvarea sodei calcinate.

2. Studiul formării şi stabilităţii combinaţiilor fierului în diverse faze ale procesului de fabricare a sodei calcinate a scos în evidenţă faptul că fierul în formă anionică produce colorarea soluţiilor de carbonat de sodiu.

3. Analizînd condiţiile care favorizează formarea combinaţiilor anionice ale fierului în soda calcinată au fost formulate recomandări privind exploatarea instalaţiei industriale, în vederea îmbunătăţirii calităţii produsului.

Bibliografie

1. Lazăr, I., Ursu, I., Rev. Chim. 1968, 19, p. 23.
2. Te-Pan-Go, Fabricarea sodei calcinate, Bucureşti. Ed. Cons. de stat pentru tehnică, 1948.
3. Rant, Z., Obţinerea sodei prin procedeul Solvay, Tuzla, Forschunginst. für Bergbau und Chem. Technol. 1968.
4. Dauphin, J., Dauphin, S., Chatonier, D. şi Angraud, G., Bull. Soc. Chim. Fr. 1963, p. 2751.
5. Dauphin, J., Dauphin, S., Chatonier, D. şi Viallatte, M. T., Bull. Soc. Chim. Fr. 1963, p. 2754.
6. Dauphin, J., Dauphin, S., Chatonier, D. şi Viallatte, M. T., Bull. Soc. Chim. Fr. 1964, p. 2582.
7. Lenssig, D. L. şi Kolthoff, I. M., J. Am. Chem. Soc. **75**, 1953, p. 2 476.
8. Schindler, P., Mihaelis, W., şi Freitknecht, W., Helv. Chim. Acta, **46**, 1963, p. 444.
9. Feitkneckt, W. şi Schindler, P., Pure. Appl., Chem. **6**, 1963, p. 130.
10. Crawford, P. B., Producers Monthly, **30**, 1966, p. 6.
11. Klocke, D. J. şi Hixon, A. N., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop. **11**, 1972, p. 141.
12. Krause, A., Monath. Chem. **96**, 1965, p. 682
13. Hopîrtean, E. şi Apostolache, S., Rev. de Chimie, **14**, 1963, p. 495.
14. Malfatti, H., Z. Anal. Chem., 1908, **47**, p. 133.
15. Cotton, F. A. şi Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry London Interscience, 1972, p. 860.
16. Schoher, R. şi Schwochaw, F., Angew. Chem. Int. Ed. Eng. **5**, 1966, p. 1 047.
17. Ni, L. P., Solenko, T. V., Dulbaev, E. U. şi Kuchaskaia O. F., Tr. Inst. Met. Obogashch, Akad. Nouk Kaz. S.S.S.R. **16**, 1966, p. 52, cf. C.A. 67: 6207 c.
18. Thery, J., Ann. Chim. 7, 1962, p. 207.
19. Thery, J. şi Colloques, R. C. R. Acad. Sci. Paris, **247**, 1958, p. 2 003.
20. Petit, J. C., Bäcker, L. şi Herzog, E., C.R., Acad. Sci. Paris, **256**, 1963, p. 688.
21. Tschudy, A. şi Kessler, H., C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C. **273**, 1971, p. 1 435.
22. Okamoto, S., Z. Anorg. Allg. Chem., **363**, 1968, p. 222.
23. Cijicov, D. M. şi Kariasina, I. N., J. Prikl. him. **47**, 1974, p. 885.
24. Zvezdin, A. G. şi Poletaeva, A. M., Sb. Nauch. Tr. Permsk Polit. Inst. **52**, 1969, p. 1 131, cf. C.A. 74:116446 g.
25. Zvezdin, A. G. şi Pecicovschi, V. V., Sb. Nauch. Tr. Permsk Polit. Inst. **10**, 1961, p. 105, cf. C. A. 58; 8440 a.
26. Zaiţev, A. M., J. Neorg. him. **1**, 1956, p. 2425.
27. Markicev, N. A. şi Kirilov, I. P., Izv. V.U.Z. Him. i Him. Technol., **14**, 1971, p 1603.

* * *

recenzie

L. HOWARD-SMITH şi G. J. WERNER: Coal Conversion Tehnology **Tehnologia conversiei cărbunelui.** Ed. Noyes Data Corporation, Park Ridge — New Jersey, London, Anglia, 1976, 133 p.

În ultimii ani, specialiştii şi oamenii de afaceri din ţările industrializate şi-au îndreptat din ce în ce mai mult atenţia spre utilizarea resurselor de cărbune, urmărind totodată şi eficienţa acestora. Producţia de combustibili sintetici din cărbune a crescut vertiginos, iar în prezent existenţa produselor comerciale de conversia cărbunelui ca: sinteza Fischer-Tropch, distilarea distructivă a cărbunelui, metanizarea etc., pentru obţinerea combustibililor lichizi şi gazoşi devin din punct de vedere economic, competitivi cu derivatele pe bază de petrol. Multe dintre procesele şi tehnicile de conversie a cărbunelui au la bază concepţia transformării cărbunelui într-o formă acceptabilă pentru transport şi pentru echipamentul de încălzire. Deoarece pînă în prezent nu a apărut nici o lucrare completă, care să trateze în exclusivitate acest subiect, publicarea acestei cărţi, care constituie un tratat concis şi accesibil asupra tuturor activităţilor de bază din domeniul tehnologiei conversiei cărbunelui, precum şi asupra experienţei acumulate de compania Millmerran Coal Pty. Ltd. Brisbane din Australia, este binevenită.

Autorii au cules informaţii la zi referitoare la cele mai importante procedee din domeniul conversiei cărbunelui, totuşi anumite tehnici lipsesc deoarece datele puse la dispoziţie nu au fost explicate. În această carte sînt prezentate peste o sută de procedee, în diferite stadii de cercetare, de obţinere a combustibililor sintetici din cărbune.

Procedeele prezentate sînt grupate în trei secţii principale şi anume: procedee de transformare a cărbunelui pentru obţinerea produselor solide, lichide şi gazoase; procedee de gazeificare a cărbunelui cu putere calorică ridicată; procedee de gazeificare a cărbunelui cu putere calorică joasă şi medie.

Cartea conţine scheme grafice ale principalelor tehnologii descrise, iar în anexe sînt date unele indicaţii cu privire la agenţiile particulare şi guvernamentale care subvenţionează programele de cercetare în domeniul conversiei cărbunelui în combustibili lichizi şi gazoşi, precum şi cu privire la companiile care deţin majoritatea brevetelor de conversie a cărbunelui.

AURELIA BURICATU

▲ ▲ ▲

STOIAN PETRESCU
VALERIA PETRESCU
SOLOMON STERNBERG
DAN ŞTEFĂNESCU

Studiu comparativ privind adsorbţia clorului pe electrodul de cărbune activ şi semiactiv în amestecul de săruri topite de AgCl—KCl, la 400°C

D.C. 5 .183:546.13

This paper deals with the influence of carbon electrode on the adsorption capacity of chlorine in molten salt mixture AgCl—KCl, at 400°C. Following sorts of carbon studied the semiactivated carbon, activated carbon having a cilindrical shape (obtained with H_2O vapor at 850 °C) and activated carbon having a form of granules encapsulated in spectral carbon (endowed with many holes to permit the molten salt to enter in contact with the grain). The best results were obtained with the activated carbon electrode (cilindrical shape) which has a specific surface of 500 m^2/g and an adsorption capacity of 150 coulomb/g.

Într-o serie de lucrări anterioare [1, 2] s-a elaborat o metodă electrochimică de determinare a capacităţii de adsorbţie a halogenilor pe electrozi de cărbune activat în medii de săruri topite, utilizîndu-se de obicei electrozi preparaţi de autori, întotdeauna în aceleaşi condiţii. În această lucrare se studiază influenţa pe care o are natura electrodului de cărbune asupra capacităţii de adsorbţie a clorului în amestecul de săruri topite de AgCl—KCl, la 400°C, $x_{AgCl} = 0{,}7$.

În acest scop s-a folosit o tehnică galvanostatică de studiu al proprietăţilor adsorbitive ale unor electrozi din cărbune activat şi semiactivat în sistemul topit AgCl—KCl, la 400°C, pe o instalaţie experimentală prezentată în lucrări anterioare [1—3].

În figura 1 se prezintă schema celulei utilizate. La încărcare (polarizare anodică) va avea loc reacţia electrochimică:

$$Cl^- - e^- \rightarrow Cl_{(ads)} \qquad (1)$$

În timpul încărcării, potenţialul electrodului de clor care se formează pe cărbunele activ creşte pînă cînd atinge un palier, ce corespunde capacităţii maxime de adsorbţie a clorului pe electrodul de cărbune considerat, pentru o anumită intensitate de curent folosită la încărcare.

Capacitatea de adsorbţie s-a estimat pentru diversele tipuri de electrozi folosiţi, pe baza timpului de descărcare galvanostatică pînă la potenţial zero:

$$Q_{ads} = I_d \, \sigma_d \qquad (2)$$

unde:

Q_{ads} este capacitatea de adsorbţie a clorului măsurată în unităţi electrice, C;
I_d — intensitatea curentului de descărcare, A;
τ_d — timpul de descărcare pînă la potenţial zero, s.

În studiul comparativ efectuat s-au folosit cinci tipuri de electrozi din cărbune (fig. 2). În figura 2a este prezentat electrodul de tip rondelă, obţinut prin presarea şi calcinarea la 650°C, în atmosferă de argon, a unui amestec din praf de mangal de fag cu un liant şi cu o soluţie de KOH, amestec procurat de la Întreprinderea de mase plastice-Buzău. Electrozii

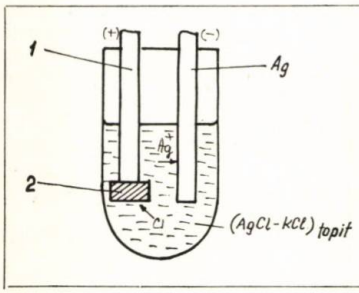


Fig. 1. Schema celulei:
1 — cărbune spectral;
2 — cărbune activ.

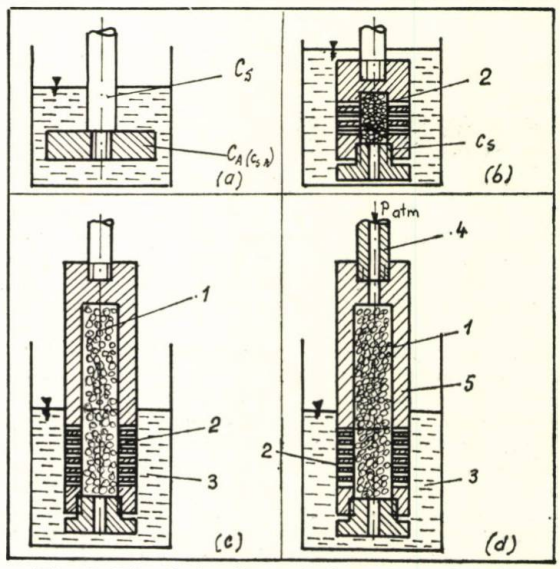


Fig. 2. Tipuri de electrozi de cărbune folosiţi:
a — electrod-rondelă; *b* — electrod cu granule din cărbune activ; *c* — electrod cu granule de cărbune activ parţial imersat în topitură — cu pungă de gaze închisă; *d* — electrod cu granule de cărbune activ parţial imersat în topitură — cu pungă de gaze deschisă; *1* — pungă de gaze închisă; *2* — granule de cărbune activ; *3* — topitură; *4* — tijă găurită de cărbune spectral; *5* — cărbune spectral.

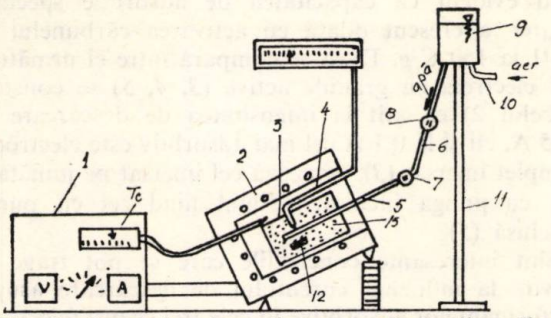


Fig. 3a. Instalaţia de activare a electrozilor din cărbune:

1 — sursă de curent reglabilă cu controlul automat al temperaturii din cuptor; *2* — cuptor prevăzut cu termoregulator; *3* — casetă de activare; *4* — termocuplu montat în casetă; *5* — tub de cuarţ pentru alimentarea cu apă; *6* — conductă de cauciuc de alimentare cu apă; *7* — robinet de reglare a debitului de apă; *8* — picător; *9* — rezervor de apă; *10* — intrarea aerului; *11* — stativul dispozitivului de alimentare cu apă.

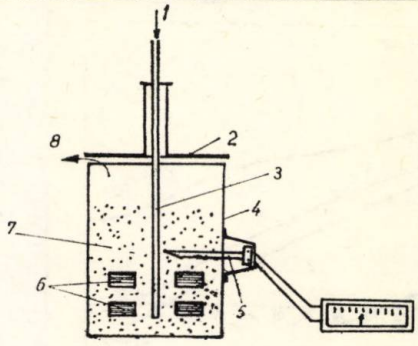


Fig. 3 b. Caseta în care se introduc pastilele de cărbune destinate activării:

1 — apă; *2* — capac; *3* — tub de cuarţ; *4* — oţel inoxidabil; *5* — termocuplu; *6* — pastile pentru activare; *7* — granule de cărbune; *8* — evacuare gaze.

astfel obţinuţi au o suprafaţă specifică de circa 13 m^2/g; ei se vor numi în continuare cărbuni semiactivi. O parte din aceste rondele s-au tratat cu vapori de apă la 850°C într-o instalaţie de tipul celei prezentate în figura 3 a şi s-au abţinut cărbuni activi cu o suprafaţă de circa 450 m^2/g.

Pentru activare se introduce în casetă (fig. 3b) un strat de granule de cărbune, peste care se aşază pastilele de cărbune presat destinate activării. Peste acestea se presară în continuare granule de cărbune. Caseta astfel pregătită se închide cu capacul şi se introduce în cuptor. Se încălzeşte pînă la 650°C, cînd se introduce tubul de cuarţ prin care se picură circa 2 picături de apă / s.

Temperatura creşte pînă la 800—850°C, în care regim se menţine sistemul de activare timp de circa o oră.

Activarea s-a efectuat asupra unui lot de cărbuni calcinaţi la 650°C, obţinuţi la diverse presiuni de presare, (tabelul 1). Se constată că probele expuse activării au pierdut cantităţi însemnate de carbon în urma acestui proces, cuprinse între 16,4 şi 43,8%. Variaţia aceasta de la o probă la alta se explică prin distanţa diferită a probelor faţă de orificiul de introducere a apei prin tubul de cuarţ în caseta de activare. Comportarea electrochimică a cărbunilor activaţi prin procedeul descris a fost superioară celor neactivaţi, după cum se va arăta. Trebuie menţionat doar că prin introducerea pastilei de cărbune activat în topitură s-a constatat că aceasta este foarte poroasă, avînd o densitate mai mică decît sarea, şi manifestă tendinţa de plutire simultan cu evacuarea abundentă a unor importante cantităţi de gaze, proces care a durat circa 30 min. Polarizarea anodică galvanostatică a confirmat de la început faptul că avem de-a face cu un cărbune activat, întrucît, încărcînd cu un curent de 0,4 A, timp îndelungat (30 min), nu s-a constatat apariţia unui potenţial substanţial. Acest lucru se explică, după cum s-a constatat în cercetările anterioare, prin aceea că avînd de-a face cu un cărbune foarte poros, pe măsură ce acesta se polarizează anodic, clorul pătrunde în pori, şi numai după ce o anumită cantitate a pătruns, se menţine la suprafaţă o concentraţie de clor suficientă pentru a da un potenţial apreciabil. Cu alte cuvinte, formarea acestui cărbune este mai îndelungată, dar la finele formării capacitatea de adsorbţie este mai mare decît la un cărbune neactivat.

În figura 2 b se prezintă electrodul cu granule din cărbune activ, complet imersat în topitură (fără pungă de gaze). Prin orificiile practicate în teaca exterioară, confecţionată din cărbune spectral, pătrunde în interior topitura, care vine în contact cu granulele de cărbune activ. Teaca exterioară are atît rolul de a menţine în contact granulele de cărbune activ, fiind presate cu capacul filetat de la partea inferioară, cît şi de colector electric de curent. În figurile 2 c şi 2 d sînt prezentate două variante ale unui electrod cu granule de cărbune activ parţial imersat în topitură (pînă la jumătate). Intrînd prin orificiile practicate numai în jumătatea inferioară, topitura este în contact numai cu granulele active din partea inferioară a electrodului. Granulele din jumătatea superioară nu sînt în contact cu topitura şi constituie o „pungă de gaze", în care se poate adsorbi o parte din clorul care eventual difuzează din partea inferioară a electrodului, în timpul procesului de încărcare (polarizare anodică). Diferenţa dintre electrodul 2 c şi 2 d constă în faptul că în timp ce la electrodul 2 c punga de gaze este închisă, clorul difuzat aici rămînînd în întregime acumulat ca gaz sau adsorbit, la electrodul 2 d punga de gaze

Tabelul 1

PROBELE DE CĂRBUNE SUPUSE ACTIVĂRII

Forţa de presare, kgf	Presiunea, kgf/cm²	Greutatea iniţială, g	Greutatea după activare, g	ΔG, g	ΔG, %	S/G neactivat, m^2/g	S/G activat, m^2/g
10 000	1 000	2,348	1,697	0,651	27,8	13	450
8 000	800	4,900	3,562	1,338	27,2		
6 000	600	4,081	3,411	0,670	16,4		
4 000	400	2,075	1,164	0,911	43,8	12	468

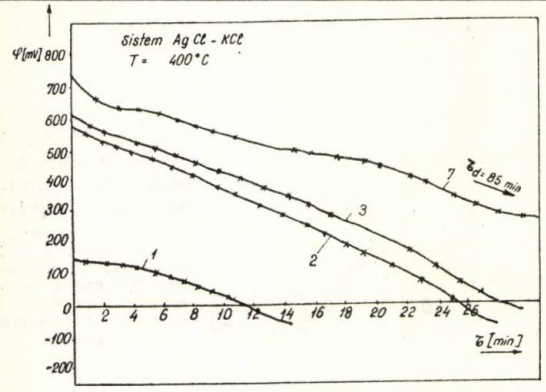


Fig. 4. Curbe de polarizare catodică la cărbunele de tip rondelă activat cu vapori de apă la 850°C:
1 — $I_ţ$ = 0,5 A; $\tau_ţ$ = 15'; φ_0 = 208; I_d = 0,05 A;
2 — $I_ţ$ = 0,4 A; $\tau_ţ$ = 15'; φ_0 = 700; I_d = 0,1 A;
3 — $I_ţ$ = 0,4 A; $\tau_ţ$ = 15'; φ_0 = 730; I_d = 0,1 A;
7 — $I_ţ$ = 0,4 A; $\tau_ţ$ = 36'; φ_0 = 880; I_d = 0,1 A.

este deschisă (în legătură cu atmosfera), ceea ce implică o anumită pierdere din clorul difuzat în pungă prin orificiul din tijă, care comunică cu atmosfera.

Cu electrozii studiaţi s-au înregistrat curbe de polarizare anodică galvanostatică urmate de curbe de polarizare catodică galvanostatică, pînă la formarea electrozilor. Se constată că la început, imediat după imersarea electrozilor în topitură, capacitatea de adsorbţie este foarte mică, dar ea creşte după fiecare ciclu de încărcare-descărcare, atingînd la un moment dat o valoare maximă, care nu mai este depăşită, indiferent de cîte cicluri încărcare-descărcare se mai repetă. Această perioadă s-a numit perioada de formare a electrozilor.

În figura 4 sînt arătate curbele de descărcare (polarizare catodică) succesive ale electrodului de tip 2 a — cărbune activ tip rondelă —, în perioada de formare. Se constată că circa opt cicluri încărcare-descărcare au fost suficiente pentru formarea acestui electrod. În figura 5 sînt prezentate curbele de descărcare în perioada de formare a electrodului cu granule cu pungă de gaze deschisă (corespunzător fig. 2 d).

În tabelul 2 şi figura 6 sînt sintetizate rezultatele obţinute cu cei cinci electrozi studiaţi, după perioada de formare.

Remanenţa constă în faptul că după descărcarea cu un anumit curent I_d = 0,05—0,1 A şi întreruperea curentului cînd potenţialul electrodului ajunge zero, se constată că potenţialul creşte „de la sine" pe baza clorului difuzat în interiorul porilor sau în „punga de gaze", în urma gradientului de concentraţie care apare în timpul descărcării [4]. Dacă se aşteaptă o anumită durată de timp τ_r, acest potenţial remanent tinde către un palier (fig. 7). Electrodul ajuns în această situaţie se descarcă cu un curent mai mic decît cel de descărcare iniţial, anume cu I_{dr}, şi se determină Q_r — cantitatea de clor difuzată în pori şi în pungile de gaze. Cantitatea totală de clor adsorbit va fi:

$$Q_{tot\cdot ads} = Q_d + Q_r \qquad (3)$$

Pentru studiul comparativ s-a raportat această cantitate la greutatea electrodului-rondelă şi, respectiv, a granulelor active.

Comparînd între ei cei doi electrozi (tabelul 2) rondelă, activat (*2*) şi neactivat (*1*), se constată în mod evident că capacitatea de adsorbţie specifică Q_{tot}/G a crescut odată cu activarea cărbunelui de la 41 la 150 C/*g*. Dacă se compară între ei următorii trei electrozi cu granule active (*3*, *4*, *5*) se constată (tabelul 2) că atît la intensitatea de descărcare de 0,05 A, cît şi la 0,1 A cel mai adsorbtiv este electrodul complet imersat (*3*), urmează cel imersat pe jumătate, dar cu punga închisă, ultimul fiind cel cu punga deschisă (*5*).

Sînt interesante concluziile care se pot trage cu privire la influenţa curentului de descărcare asupra performanţelor adsorbtive în cele trei cazuri (electrozii *3*—*5*). Astfel, dacă se compară Q_d la descărcarea cu 0,05 A cu Q_d la descărcarea cu 0,1 A, la electrodul complet imersat, aceste valori sînt egale între ele—78C. Acest rezultat se poate interpreta ca o influenţă mică a remanenţei asupra procesului. Într-adevăr, ΔQ_r = 10 C la acest electrod, în comparaţie cu ΔQ_r = 64 C la electrodul jumătate imersat, cu pungă de gaze închisă. La cei doi electrozi care urmează (*4* şi *5*), Q_d este mai mare în cazul în care I_d este mai mic (0,05 A), şi anume 246 C, faţă de 138 C şi, respectiv, 162 faţă de 150 C. Evident, cauza se datoreşte remanenţei din pungile de gaze, care este mai pronunţată la intensităţi mai mari de curent, deoarece acestea atrag după sine gradienţi mai mari de concentraţie. Rezultă, deci, rolul mare al curentului de difuziune (remanenţei).

Concluzii

S-a realizat obţinerea unui electrod foarte activ (450 m^2/g) prin activarea cu vapori de apă a cărbunilor semiactivi (13 m^2/g). Se observă, însă, că, deşi suprafaţa obţinută este de circa 35 de ori mai mare decît a electrodului semiactiv, capacitatea de adsorbţie nu creşte decît de circa 3,7 ori. Acest lucru se explică prin faptul că activarea măreşte atît numărul de pori, cît şi numărul de micropori (pori de dimensiuni foarte mici), pe cînd topitura nu poate pătrunde decît în pori, datorită tensiunii superficiale. Astfel, deşi suprafaţa cărbunelui activat creşte foarte mult datorită microporilor, aceştia practic nu contribuie la adsorbţia clorului pe electrod.

S-a obţinut un electrod cu capacitate mare de adsorbţie din granule gata activate, capacitatea lui

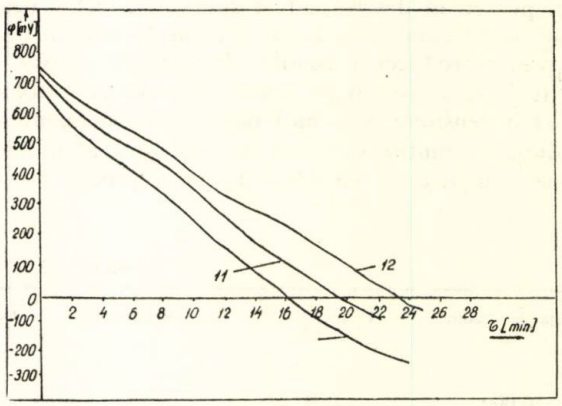


Fig. 5. Formarea electrodului cu granule active cu pungă deschisă de gaze — curbe de polarizare catodică:
T = 400°C; I_d = 0,1 A; $I_ţ$ = 0,4 A; G = 3,4 g.

Tabelul 2

INFLUENȚA CALITĂȚII ELECTRODULUI ASUPRA CAPACITĂȚII DE ADSORBȚIE $Q_{ads.}$

Nr. electrod	Tipul electrodului	G (g)	I_f (A)	τ_f (min)	I_d (A)	τ_d (min)	Q_d (C)	Remanența τ_r	Remanența I_{dr}	Remanența Q_r	$Q_t = Q_d + Q_r$ Q_t	Q_t (C/g)	Q_d	Q_r	Obs.
1 (fig 2a)	Rondelă neactivată	4,1	0,4	20	0,1	28	168	—	—	—	168	41	41	—	
2 (fig 2a)	Rondelă activată cu H_2O la 850°C	3,41	0,4	36	0,1	85	510	—	—	—	510	150	150	—	Cea mai mare capacitate de adsorbție (fără remanență)
3 (fig 2b)	Cărbune cu granule fără pungă de gaze	0,6 gran	0,4	15	0,05 0,1	26 13	78 78	20 20	0,025 0,025	10 20	88 98	146 163	130 130	16 33	Capacitatea de adsorbție comparabilă cu cea a lui 2 datorită influenței mici a remanenței
4 (fig 2c)	Cărbune cu granule cu pungă de gaze închisă	3,2 gran	0,4	15	0,05 0,1	82 23	246 138	20 20	0,025 0,025	75 139	321 277	100 87	77 43	23 44	Cea mai mare influentă a remanenței (prezența pungii)
5 (fig 2d)	Cărbune cu granule cu pungă de gaze deschisă	3,4 gran	0,4	15	0,05 0,1	54 25	162 150	20 20	0,025 0,025	33 73	195 223	57,3 65,3	48 44	9,3 21,5	Capacitate mică de adsorbție datorită pierderilor prin pungă deschisă

Observații

G este greutatea cărbunelui activ (rondelă sau granule);
I_f — intensitatea curentului de încărcare, A;
τ_f — timpul de încărcare, min;
I_d — intensitatea curentului de descărcare, A;
τ_d — durata descărcării, min;
Q_d — cantitatea de clor adsorbit, măsurată în unități electrice (C) după formula (2), fără a ține cont de fenomenul de remanență.

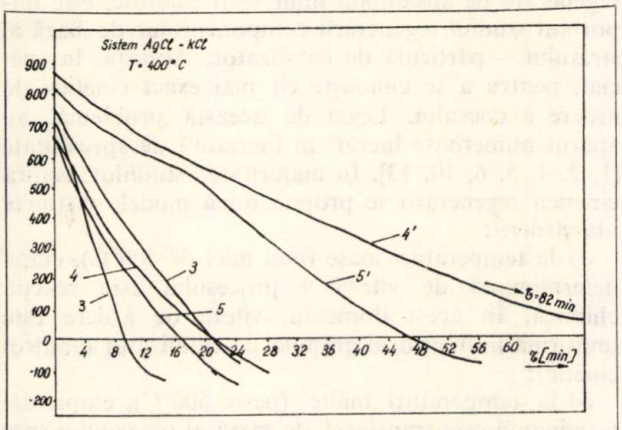


Fig. 6. Capacitatea de adsorbție la diverși electrozi cu granule active:
3,3' — electrod cu granule active fără pungă de gaze; *4,4'* — electrod cu granule active cu pungă de gaze închisă; *5,5'* — electrod cu granule active cu pungă de gaze deschisă; $I_d = 0,1$; 0,05 A.

de adsorbție fiind practic egală cu cea a electrodului-rondelă activă (163 C/g față de 150 C/g), dacă ne referim la capacitatea de adsorbție pe gram de cărbune activ. Se constată, însă, că dacă se ia în considerare capacitatea totală de adsorbție Q_t (tabelul 2) pentru dimensiuni comparabile ale celor doi electrozi, este avantajos cel tip rondelă cu 150 C, față de 98 C la cel cu granule. Aceasta se explică, evident, prin faptul că teaca care conține granulele nefiind activă nu participă practic la procesul de adsorbție, deși consumă un volum apreciabil. Este de observat că o soluție care să îmbine cei doi electrozi ar fi avantajoasă, adică un electrod cu granule active la care și teaca să fie confecționată din cărbune activat.

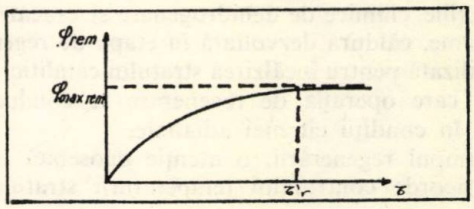


Fig. 7. Potențial remanent.

Bibliografie

1. Sternberg, S. și Galasiu, I. Rev. Roumaine Chim., 13, 1968, p. 991.
2. Sternberg, S. și Petrescu, V. Rev. Roumaine Chim., 19, 1974, p. 25.
3. Petrescu, S., Sternberg, S., Petrescu, V. și Brusalis, T. Rev. Chim. 17, nr. 6, 1976, p. 489.
4. Petrescu, S., Sternberg, S. și Petrescu, V. Rev. Roumaine Chim., 18, 1973, p. 1 715.

* * *

RAUL MIHAIL
GRIGORE BOZGA

Simularea regenerării catalizatorilor în strat fix

D.C. 66.097.3

The regeneration of fixed catalytic strata on which some coke fell out requires severe operation conditions in order to avoid the catalyser degradation.
The optimum conditions of regeneration can be better inferred through the numerical simulation of the operation.
The paper presents a simulation algorism of the regeneration and certain results achieved.

În unele procese catalitice industriale, de dehidrogenare, ca urmare a unor reacţii secundare, rezultă produşi bogaţi în carbon, care se depun pe suprafaţa catalizatorului, micşorîndu-i activitatea şi selectivitatea. Acest „depozit" conţine, de asemenea, molecule de hidrogen şi hidrocarburi, adsorbite pe suprafaţa lui şi este denumit, de obicei, cocs.

Din acest motiv reiese necesitatea regenerării periodice a catalizatorilor, operaţie ce constă în îndepărtarea cocsului din straturile catalitice, şi care se realizează prin arderea acestuia cu un gaz ce conţine oxigen, alimentat în reactor la temperatură ridicată.

Reacţiile chimice de dehidrogenare şi cracare fiind endoterme, căldura dezvoltată în etapa de regenerare este utilizată pentru încălzirea stratului catalitic, motiv pentru care operaţia de regenerare se conduce, de obicei, în condiţii cît mai adiabate.

În timpul regenerării, o atenţie deosebită trebuie să se acorde controlului temperaturii stratului. Se impune ca aceasta să nu depăşească o anumită limită maximă, pentru a se evita distrugerea termică şi chiar mecanică a catalizatorului. Limita maximă admisă a temperaturii depinde de natura catalizatorului. Catalizatorii obişnuiţi pe bază de silice-alumină rezistă la temperaturi ridicate, pe cînd zeoliţii sînt mult mai sensibili. Regenerarea zeoliţilor impune condiţii speciale, procesul conducîndu-se la temperaturi mai scăzute [3].

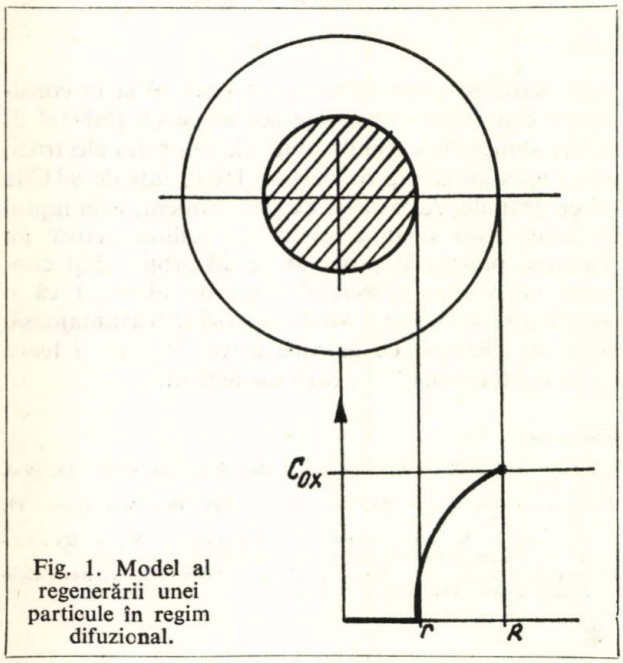


Fig. 1. Model al regenerării unei particule în regim difuzional.

Existenţa unui strat de hidrogen pe suprafaţa cocsului este confirmată de creşterea rapidă a temperaturii în momentul iniţial al regenerării. Acest strat se poate înlătura prin purjări cu azot sau sub vid, la temperaturi ridicate [11].

1. Regenerarea unei particule de catalizator

Înainte de a se studia desfăşurarea procesului de regenerare pe ansamblul unui strat catalitic, este important studiul regenerării componentului de bază al stratului — particula de catalizator. Aceasta, în special, pentru a se cunoaşte cît mai exact cinetica de ardere a cocsului. Legat de această problemă, au apărut numeroase lucrări în literatură de specialitate [1, 2, 4, 5, 6, 10, 13]. În majoritatea studiilor asupra cineticii regenerării se propun două modele distincte ale arderii:

a) la temperaturi joase (mai mici de 500°C), etapa determinantă de viteză a procesului este reacţia chimică. În acest domeniu, viteza de ardere este uniformă în interiorul granulei de catalizator (control cinetic);

b) la temperaturi înalte (peste 500°C), etapa determinantă este transferul de masă al oxigenului spre zona de reacţie din interiorul granulei. În acest domeniu, viteza reacţiei chimice fiind foarte ridicată, oxigenul care difuzează prin porii granulei este total consumat la primul contact cu depozitul de carbon (control difuziona). Arderea are loc astfel sub forma unui front simetric, care se deplasează spre centrul granulei şi în urma căruia rămîne porţiunea regenerată a acesteia (fig. 1). În figura 2, este reprezentată evoluţia concentraţiei cocsului din particula de catalizator, în cele două regimuri-limită de ardere [6].

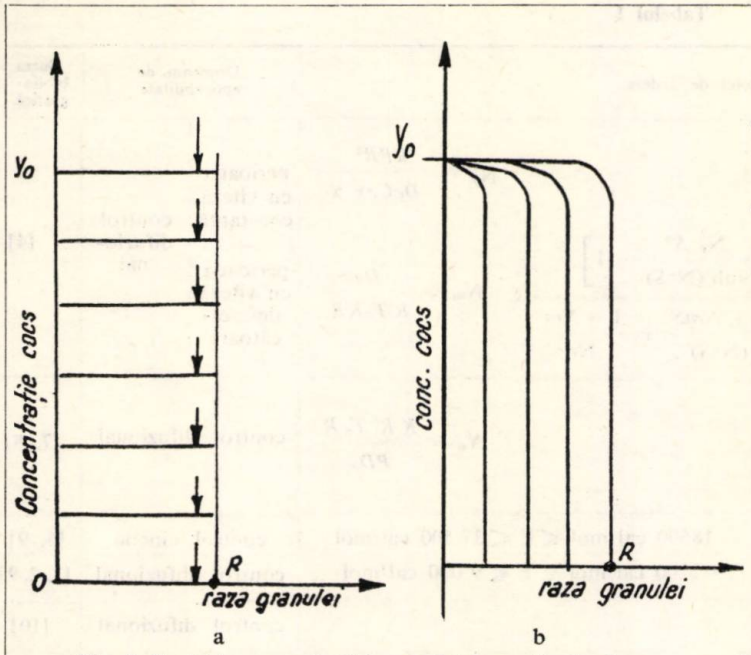


Fig. 2. Evoluția concentrației cocsului în particula de catalizator, pentru cele două regimuri limită de ardere: cinetic (2a) și difuzional (2b).

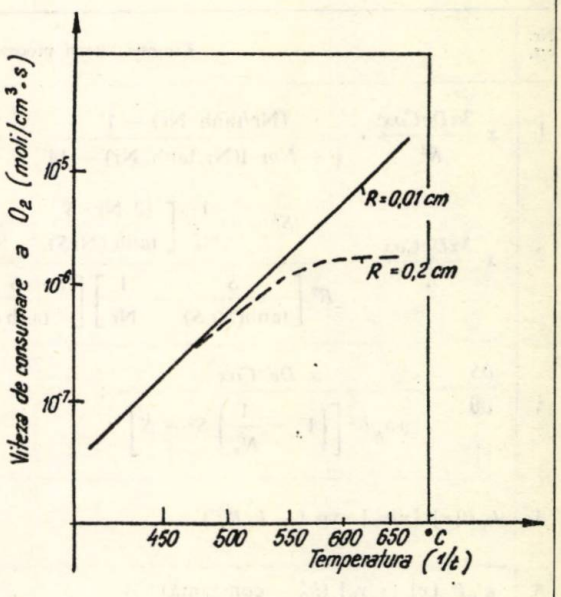


Fig. 3. Dependența cineticii de ardere de dimensiunile particulei.

Cinetica de ardere a particulei este dependentă de următorii factori:

— conținutul inițial de cocs;

— dimensiunea particulei;

— difuzivitatea și conductivitatea termică a particulei;

— presiunea parțială a oxigenului în fază gazoasă;

— debitul fazei gazoase;

— temperatura fazei solide (numai pentru cazurile regenerării controlate cinetic).

Dimensiunea particulei influențează limita de trecere de la regimul cinetic la cel difuzional, aceasta fiind cu atît mai ridicată, cu cît dimensiunea particulei este mai redusă. Acest fapt poate fi pus în evidență prin construirea curbelor „de tip Arrhenius" ale vitezei de desfășurare a procesului, funcție de temperatură (fig. 3). Curbele din figura 3 sînt construite pentru experiențe cu catalizatori de silice-alumină avînd un conținut inițial de cocs de 3,4% [6].

Se observă că pentru particule de dimensiuni mai mari, la temperaturi mai mari de 500°C, cinetica de ardere este puternic modificată de către transportul de masă, în timp ce pentru particule de dimensiuni mici dependența de temperatură continuă a fi de tip Arrhenius. Efectul creșterii difuzivității fazei solide constă în creșterea vitezei de desfășurare a arderii și, în consecință, a temperaturii de reacție (considerînd conductivitatea termică a solidului constantă). De asemenea, o creștere a conductivității termice a solidului va duce la temperaturi mai joase de desfășurare a procesului, datorită intensificării transferului termic. Același efect îl are și creșterea debitului de aer, prin micșorarea grosimii filmului staționar de gaz ce înconjoară particula. Creșterea concentrației cocsului în particulă, precum și a concentrației oxigenului în faza gazoasă duce la creșterea vitezei de desfășurare a arderii.

Pentru a se deduce expresii matematice ale cineticii procesului de regenerare a unei particule, s-au făcut următoarele ipoteze simplificatoare:

— capacitatea de acumulare masică a particulelor de catalizator este neglijabilă;

— coeficientul efectiv de difuziune a gazului prin porii particulei este constant în interiorul acesteia;

— particula este sferică;

— la începutul regenerării, cocsul este uniform distribuit în interiorul particulei;

— compoziția gazului din jurul particulei este constantă.

Ausman și Watson [4] au arătat că, în aceste condiții, regenerarea unei particule decurge în două faze:

— prima, numită „perioada cu viteză constantă", de la momentul inițial, pînă la consumarea completă a cocsului de pe suprafața exterioară a particulei;

— a doua, „perioadă cu viteză descrescătoare", începe la sfîrșitul primei perioade și continuă pînă cînd granula este complet regenerată.

În această perioadă, nu se găsește cocs decît în porțiunile interioare ale particulei. Expresii ale vitezei de ardere pentru cele două faze deduse de cei doi autori sînt prezentate în tabelul 1.

Pentru prima perioadă, viteza globală de ardere este independentă de fracțiunea de cocs rămasă în granulă, fiind proporțională cu fracția molară a oxigenului în faza gazoasă și dependentă, într-o formă complexă, de caracteristicile de transfer de masă prin porii particulei și prin filmul de gaze care o înconjoară.

În a doua fază, viteza de ardere depinde și de fracțiunea de cocs rămasă în interiorul granulei. Utilizarea unor astfel de expresii în simularea regenerării este limitată, datorită formei lor matematice complexe.

Tabelul 1

Nr. crt.	Expresia vitezei procesului de ardere	Domeniu de aplicabilitate		Sursa bibliografică
1	$x\,\frac{3\alpha DeCox}{R^2}\cdot\frac{(\mathrm{Nr}/\tanh\mathrm{Nr})-1}{1+Nm\,[(\mathrm{Nr}/\tanh\mathrm{Nr})-1]}$ $\qquad \mathrm{N}_r^2=\frac{kPR^2}{DeCox\,\alpha}$	perioada cu viteză constantă	control difuzional	[4]
2	$x\,\frac{3\alpha DeCox}{R^2}\cdot\frac{S^2-\frac{1}{\mathrm{N}_r^2}\left[\frac{[2\,\mathrm{Nr}\cdot S}{\tanh(\mathrm{Nr}S)}-\frac{\mathrm{N}_r^2\,S^2}{\mathrm{Sinh}^2(\mathrm{Nr}S)}-1\right]}{R^2\left[\frac{S}{\tanh(\mathrm{Nr}\,S)}-\frac{1}{\mathrm{Nr}}\right]\left[\frac{1-S+NmS}{\tanh(\mathrm{Nr}S)}+\frac{1-Nm}{\mathrm{Nr}}\right]}$; $\quad N_m=\frac{De}{R'T_gKR}$	perioada cu viteză descrescătoare		
3	$\frac{\partial S}{\partial\theta}=\frac{\alpha\ De\ Cox}{y\rho_S R^2\left[\left(1-\frac{1}{N_u}\right)S^2-S\right]}$; $\quad N_u=\frac{K\,R'\,T_s\,R}{PD_e}$	control difuzional		[7, 8]
4	$k_0P[x]\ [y/y_0]\ \exp\ (-E/RT)$	18500 cal/mol $\leqslant$ E $\leqslant$ 37 500 cal/mol	control cinetic	[5, 9]
		2200 cal/mol $\leqslant$ E $\leqslant$ 9 000 cal/mol	control difuzional	[1, 2, 9]
5	$k'_0P\ [x]\ [y/y_0]$ (k'_0 — constantă)	control difuzional		[10]
6	$d\ (y/y_0)=f_{(\mathrm{Ts})}\left(\frac{y}{y_0}\right)^{(y_0+1)/y_0}$	control difuzional		[12]
7	$\frac{3\,(1-\varepsilon)\ r^2k\ Cox}{R^3\left[1+\frac{rk}{De}\,(1-S)\right]}$	în ambele regimuri		[13]

O relație care corelează timpul de reacție (θ) cu fracțiunea remanentă de cocs din particulă (y) a fost dedusă de W e i s z și G o o d w i n [6]:

$$\frac{1}{2}(1-y^{2/3})-\frac{1}{3}(1-y)=\frac{\alpha\ D_e\ C_{ox}}{R^2\ y_0}\,\theta \qquad (8)$$

Aceiași autori propun pentru calculul timpului total de regenerare a unei particule relația:

$$\theta_\infty=0{,}167\ R^2\ y_0\ /\alpha\ D_e\ C_{ox} \qquad (9)$$

Ambele relații sînt deduse în ipoteza că procesul de ardere este controlat de către transferul masic al oxigenului spre suprafața de reacție. O expresie mai simplă a vitezei procesului de regenerare, prezentată în relația (3), este dedusă din lucrările lui B o w e n și B i s c h o f f [7, 8].

O altă variantă întîlnită des în literatură este exprimarea vitezei procesului printr-o relație de forma (4), cu dependență de temperatură de tip Arrhenius.

Această relație permite simularea regenerării unei particule atît în domeniul controlat cinetic, cît și în cel controlat difuzional, prin intermediul ordinului de mărime al energiei de activare.

Au fost utilizate și alte variante ale acestei expresii de viteză, în care fie se neglijează influența temperaturii (5), fie se consideră un ordin de viteză diferit de unu, în concentrația cocsului (6).

O expresie de viteză asemănătoare (7), generalizabilă și la alte reacții gaz-solid necatalitice, a fost dedusă de S a m p a t h [13] în ipoteza unei dependențe direct proporționale a vitezei, de suprafața miezului de cocs nereacționat.

Cele prezentate se referă, așa după cum s-a precizat la început, la două regimuri cinetice limită, în care este predominant fie transferul de masă al oxigenului, fie reacția chimică. În cazurile practice, se întîlnesc și situații intermediare între cele două regimuri-limită. Pentru acestea, se pot utiliza expresii cinetice de tip Arrhenius, cu un ordin de mărime corespunzător al energiei de activare.

2. Regenerarea unui strat catalitic

a. *Deducerea modelului matematic*

Desfășurarea procesului de regenerare a unui strat catalitic este caracterizată de următoarele mărimi (mărimi de stare):

— temperatura fazei solide;
— temperatura fazei gazoase;
— conținutul în cocs al fazei solide;
— conținutul în oxigen al fazei gazoase.

Un model matematic utilizabil în simularea regenerării va trebui, deci, să permită determinarea distribuției acestor mărimi în spațiul de regenerare și timp, în funcție de condițiile inițiale și de constantele fizice ale sistemului.

În scopul simplificării descrierii matematice, se fac următoarele ipoteze:

— stratul de catalizator formează un mediu continuu;
— cocsul este uniform distribuit în interiorul stratului;
— viteza gazului este uniformă, într-o secțiune transversală a stratului;

— pierderile de presiune la curgerea gazului prin strat sînt neglijabile (viteza gazului este constantă pe lungimea stratului);

— variaţiile densităţii şi căldurii specifice ale gazului şi solidului cauzate de schimbarea temperaturii şi a compoziţiei se neglijează;

— produsul principal de reacţie este bioxidul de carbon;

— granulele stratului catalitic sînt de formă sferică;

— transferul termic în interiorul stratului are loc, în principal, prin convecţie, avînd loc, de asemenea, un transfer lateral prin pereţii reactorului, datorat neizolării termice perfecte a acestuia. Efectul acestuia din urmă asupra profilului de temperatură, într-o secţiune transversală a stratului, se neglijează (adică temperatura pe o astfel de secţiune se consideră constantă).

Cu simplificările propuse, se vor scrie în continuare ecuaţiile de bilanţ termic şi masic într-o unitate de volum a stratului de catalizator.

Bilanţul termic pentru faza gazoasă corespunzătoare unităţii de volum a stratului este dat de ecuaţia:

$$h_v (t_s - t_g) - C_g G \left(\frac{\partial t_g}{\partial z}\right) = C_g \rho_g \varepsilon \left(\frac{\partial t_g}{\partial \theta}\right) \qquad (10)$$

Primul termen din membrul stîng al ecuaţiei reprezintă cantitatea de căldură transferată între faza solidă şi cea gazoasă, al doilea — cantitatea de căldură transferată prin convecţie, iar membrul drept — acumularea de căldură a fazei gazoase, în unitatea de timp. Bilanţul termic pentru faza solidă, din aceeaşi unitate de volum, este:

$$Q v_R - h_v (t_s - t_g) - \frac{A_l}{A} h_w (t_s - t_a) = C_s \rho_s (1 - \varepsilon) \left(\frac{\partial t_s}{\partial \theta}\right) \qquad (11)$$

Primul termen din partea stîngă reprezintă cantitatea de căldură generată în reacţie, iar al treilea — cantitatea de căldură transferată prin peretele reactorului. Termenul din partea dreaptă a ecuaţiei reprezintă acumularea de căldură în faza solidă.

Bilanţul oxigenului din faza gazoasă este dat de ecuaţia:

$$-\frac{G}{M}\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right) - v_R = \frac{\varepsilon \rho_g}{M}\left(\frac{\partial x}{\partial \theta}\right) \qquad (12)$$

Membrul stîng al ecuaţiei reprezintă diferenţa dintre cantitatea de oxigen transportată prin convecţie şi cea consumată în reacţie, iar cel din dreapta acumularea de oxigen în faza gazoasă.

Bilanţul de carbon pentru unitatea de volum a stratului:

$$\frac{\partial y}{\partial \theta} = -\alpha' v_R \qquad (13)$$

În majoritatea cazurilor, procesul de regenerare se conduce în regim difuzional. Pentru aceste cazuri, este interesant să se calculeze şi raza „miezului" de cocs nereacţionat din interiorul granulei sferice de catalizator. În acest scop se poate utiliza relaţia (3).

$$\frac{\partial S}{\partial \theta} = \frac{\alpha D_e C_{ox}}{y \rho_s R^2 \left[\left(1 - \frac{1}{N_U}\right) S^2 - S\right]} \qquad (14)$$

Pentru exprimarea vitezei de ardere (v_R) se va utiliza o relaţie de tipul (4):

$$v_R = k_0 P [x] \left[\frac{y}{y_0}\right] \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (15)$$

Condiţiile iniţiale ale procesului de regenerare sînt:

a) la intrarea în stratul catalitic:

$$Z = 0 \qquad t_g = t_{g0}$$
$$\theta \geqslant 0 \qquad x = x_0$$

b) în momentul iniţial al regenerării:

$$\theta = 0 \qquad t_S = t_{S0}$$
$$0 \leqslant Z \leqslant L \qquad y = y_0$$

Ecuaţiile (10) — (14) se normalizează introducînd următoarele notaţii:

$$w = \frac{R' T_g}{E}; \quad \tau = \frac{R' T_s}{E}; \quad \tau_a = \frac{R' T_a}{E}$$

$$X = \frac{x}{x_0}; \quad \sigma = \frac{y}{y_0}; \quad \lambda = \frac{Z}{L}; \quad \Phi = \frac{\theta G}{L \rho_g \varepsilon} - \frac{Z}{L}$$

Se obţin ecuaţiile:

$$\frac{\partial w}{\partial \lambda} = b_1 (\tau - w) = F_1 \qquad (16)$$

$$\frac{\partial \tau}{\partial \Phi} = b_2 X \sigma \exp\left(-\frac{1}{w}\right) - b_3 (\tau - w) - b_6 (\tau - \tau_a) = F_2 \qquad (17)$$

$$\frac{\partial X}{\partial \lambda} = -b_4 X \sigma \exp\left(-\frac{1}{w}\right) = F_3 \qquad (18)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Phi} = -b_5 X \sigma \exp\left(-\frac{1}{w}\right) = F_4 \qquad (19)$$

$$\frac{\partial S}{\partial \Phi} = b_7 \frac{X}{\sigma} \frac{1}{\left[\left(1 - \frac{1}{N_u}\right) S^2 - S\right]} = F_5 \qquad (20)$$

În relaţiile (16) — (20) s-au introdus următoarele notaţii:

$$b_1 = \frac{h_v L}{C_g G}; \quad b_2 = \frac{Q k_0 P R' \rho_g \varepsilon x_0 L}{C_s \rho_s (1 - \varepsilon) EG}$$

$$b_3 = \frac{h_v \rho_g \varepsilon L}{C_s \rho_s (1 - \varepsilon) G}; \quad b_4 = \frac{M k_0 P L}{G}$$

$$b_5 = \alpha' \rho_g \varepsilon P k_0 \frac{x_0 L}{y_0 G}; \quad b_6 = \frac{L \rho_g \varepsilon}{G} \frac{A}{A_L} \frac{h_w}{C_s \rho_s (1 - \varepsilon)}$$

$$b_7 = \frac{L \rho_g \varepsilon}{G} \frac{\alpha D_e C_{ox}}{\rho_s R^2}$$

Condiţiile limită devin după normalizare:

$$\begin{aligned} &\text{a) } \lambda = 0 && w = w_0 \\ &\quad \Phi \geqslant 0 && \chi = 1 \\ &\text{b) } \Phi = 0 && \tau = \tau_0 \\ &\quad 0 \leqslant \lambda \leqslant 1 && \sigma = 1 \end{aligned} \qquad (21)$$

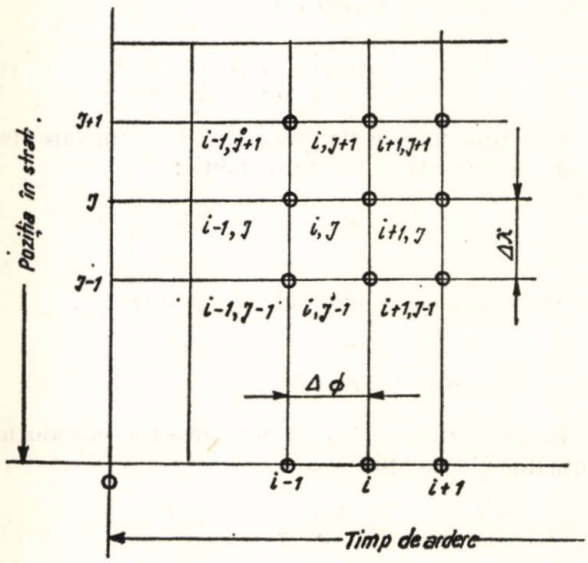


Fig. 4. Rețeaua punctelor de calcul.

Ecuațiile diferențiale (16) — (20), cu condițiile inițiale (21) reprezintă modelul matematic al procesului de regenerare. Acesta este utilizat pentru a deduce evoluția în timp și în spațiu a variabilelor de stare ale procesului, enumerate anterior (simularea procesului).

O soluție analitică a modelului nefiind posibilă, s-a recurs la o soluție numerică.

Rețeaua punctelor de simulare este prezentată în figura 4.

b. Rezolvarea numerică

Metoda numerică utilizată constă în aproximarea variabilelor τ și σ la timpul $i + 1$, prin metoda tangentei (Euler):

$$\begin{aligned} \tau_{i+1,\,j} &= \tau_{i-1,\,j} + 2 \cdot F_{2\,i,\,j}\ (\Delta\Phi) \\ \sigma_{i+1,\,j} &= \sigma_{i-1,\,j} + 2 \cdot F_{4\,i,\,j}\quad (\Delta\Phi) \end{aligned} \tag{22}$$

Pentru determinarea variabilelor χ și w la momentul $i + 1$, se dezvoltă un polinom de ordinul doi, $f(\lambda)$, pentru fiecare grup de trei puncte succesive pe axa reactorului: J—1, J, J+1 [2].

$$f_{(\lambda)} = F_{1\,\mathring{i}+1,\,j} - \frac{F_{1\,i+1,\,J-1} - F_{1\,i+1,\,J+1}}{2\,(\Delta\lambda)} \cdot \lambda + \frac{F_{1\,\mathring{i}+1,\,J+1} - 2\,F_{1\,i+1,\,J} + F_{1\,i+1,\,J+1}}{2\,(\Delta\lambda)^2}\,\lambda^2 \tag{23}$$

$$\omega_{i+1,\,j} = \omega_{i+1,\,J-1} + \int_{-\Delta\lambda}^{0} f(\lambda)\ \mathrm{d}\lambda \tag{24}$$

În mod analog se deduc relații de tipul (23) și (24) pentru variabila χ. Aceste relații se dezvoltă pentru toate punctele $J = 1{,}2 \cdots N$ ale axei reactorului, obținîndu-se un sistem de ecuații liniare rezolvabil, ale cărui necunoscute sînt variabilele x și w.

După determinarea variabilelor χ și w la noul pas de timp, aproximările variabilelor τ și σ se îmbunătățesc cu relațiile:

$$\sigma_{i+1,\,J} = \sigma_{i,\,J} + \frac{1}{2}\left(F_{4\,i,\,j} + F_{4\,i+1,\,j}\right)\quad (\Delta\Phi) \tag{25}$$

$$\tau_{i+1,\,J} = \tau_{i,\,J} + \frac{1}{2}\left(F_{2\,i,\,j} + F_{2\,\mathring{i}+1,\,J}\right)(\Delta\Phi)$$

Se continuă apoi (pentru cazurile de regim difuzional), cu integrarea ecuației (20), în vederea calculului razei miezului de cocs nereacționat al particulei.

Schema logică a rezolvării numerice este prezentată în figura 5.

c. Rezultatele simulării

Cu ajutorul modelului matematic descris, s-a simulat atît regenerarea în regim difuzional, cît și cea în regim cinetic, a unui strat catalitic ale cărui caracteristici sînt descrise în tabelul 2.

Valorile utilizate pentru energia de activare au fost de 3 600 cal/mol pentru simularea regimului controlat difuzional, respectiv 32 000 cal/mol pentru simularea regimului controlat cinetic.

Rezultatele simulării sînt prezentate sub forma unor profile de concentrație și temperatură.

După cum s-a arătat, regenerarea în regim difuzional are loc într-o zonă de reacție îngustă, în

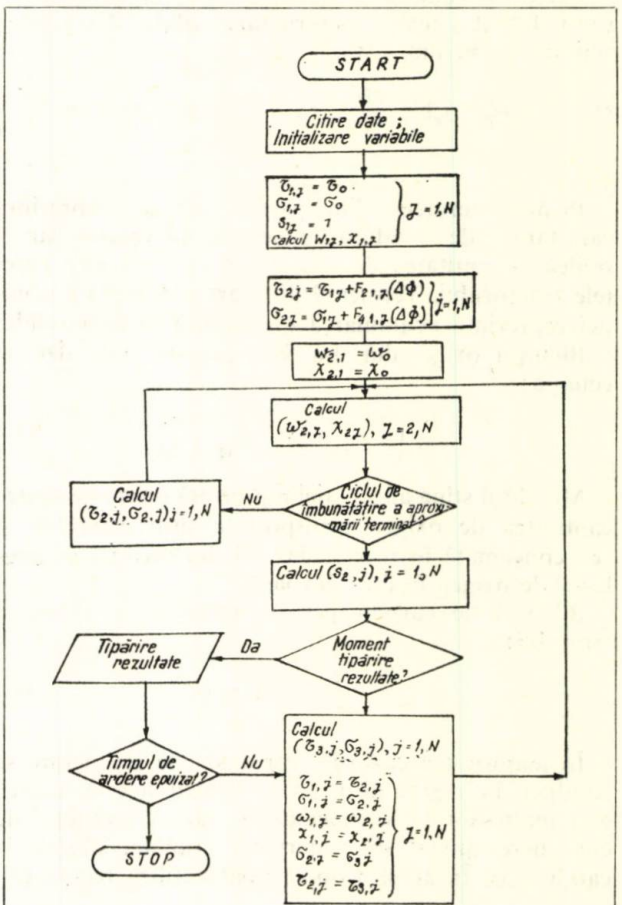


Fig. 5. Schema logică a integrării numerice a modelului matematic.

Tabelul 2

VALORI NUMERICE UTILIZATE ÎN SIMULAREA REGENERĂRII

Q	= 106,7 kcal/mol
h_v	= 180 196 kcal/m³h°C
h_w	= 5 kcal/m²h°C
c_g	= 0,264 cal/g C
c_s	= 0,250 cal/g°C
ρ_s	= 1100,4 kg/m³
ρ_g	= 0,425 kg/m³
t_g	= t_s = 425 °C
L	= 0,6 m
y_0	= 5%
α	= 11,83 g/mol
α'	= $\frac{1200}{(1-\varepsilon)\,\rho_s}$
k_0	= $8{,}6.10^6 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3\text{h at}}$
P	= 1 at
M	= 28,8 g/mol
R'	= 1,9867 cal/mol °K
D_e	= $1{,}5\cdot10^{-2}$ cm²/s
K	= $5{,}8\cdot10^{-4}\cdot\sqrt{\frac{G}{\varepsilon R}}$ mol/cm²s
R	= 0,16 cm

care viteza de ardere a carbonului este maximă la timpul respectiv în raport cu restul stratului. Această zonă, pe măsură ce regenerarea are loc, se deplasează de-a lungul stratului, de la intrarea spre ieşirea acestuia.

Apariţia zonei cu viteză maximă de ardere în lungul stratului se explică prin efectul de creştere a vitezei de reacţie datorită temperaturii şi cel de scădere a acesteia, datorită micşorării concentraţiei oxigenului.

Profilul de temperatură în timp, corespunzător unei anumite poziţii în stratul de catalizator, prezintă un maxim corespunzător momentului în care zona de reacţie trece prin porţiunea respectivă (fig. 6).

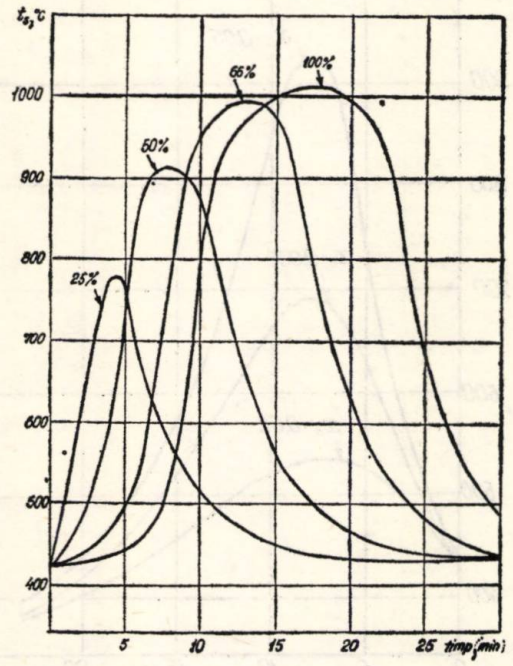


Fig. 6. Profile de temperatură în stratul catalitic (procentele asociate fiecărei curbe reprezintă poziţia în strat, dinspre intrarea spre ieşirea acestuia).

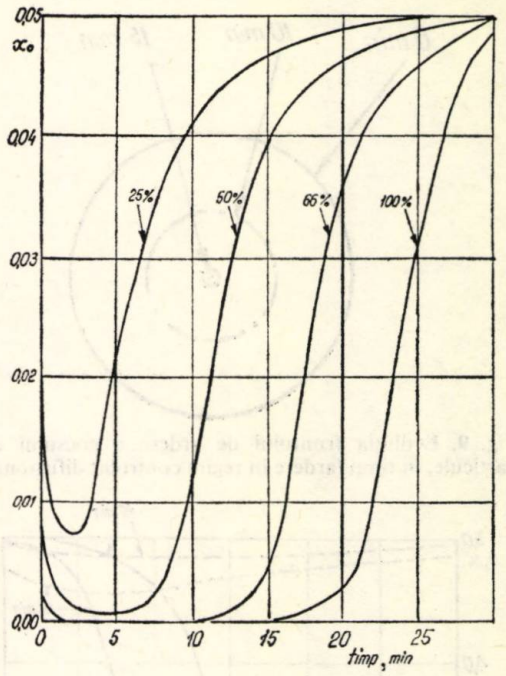


Fig. 7. Profile de concentraţie a oxigenului în faza gazoasă.

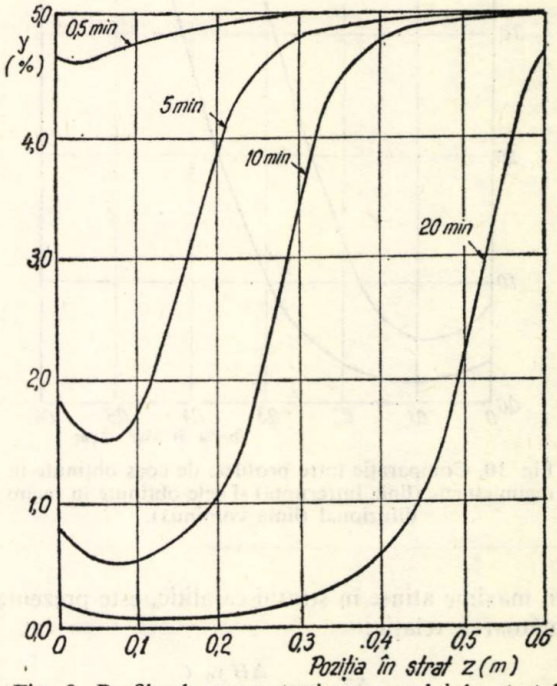


Fig. 8. Profile de concentraţie a cocsului în stratul catalitic, la diferite momente ale arderii.

Temperatura corespunzătoare acestui maxim creşte pe măsură ce zona de reacţie se deplasează spre ieşirea din strat, datorită acumulării căldurii generate în porţiunile inferioare ale stratului.

Temperatura fazei gazoase nu s-a mai prezentat, fiind foarte apropiată de cea a fazei solide.

Profilele de concentraţie a oxigenului şi a carbonului în stratul catalitic indică, de asemenea, formarea zonei de reacţie (fig. 7 şi 8). S-a arătat că viteza cu care această zonă de reacţie parcurge stratul catalitic are o influenţă importantă asupra evoluţiei temperaturii în strat. Astfel, în [1] pentru calculul tempera-

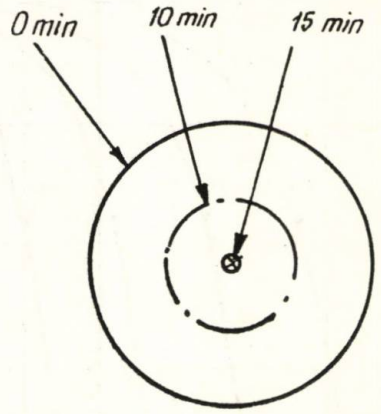


Fig. 9. Evoluţia frontului de ardere a cocsului din particule, în timp (ardere în regim controlat difuzional).

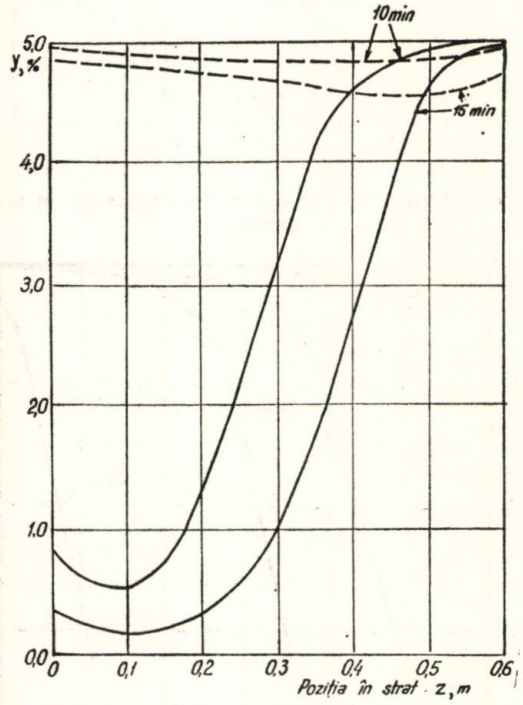


Fig. 10. Comparaţie între profilele de cocs obţinute în regim cinetic (linia întreruptă) şi cele obţinute în regim difuzional (linia continuă).

turii maxime atinse în stratul catalitic, este prezentată următoarea relaţie:

$$\Delta T_{max} = \frac{\Delta H\, y_0\, C_s}{\frac{\theta_B}{\theta_H} - 1} \qquad (26)$$

θ_B este timpul necesar arderii cocsului din strat, dacă oxigenul este complet consumat (timpul în care frontul de reacţie parcurge stratul):

$$\theta_B = \frac{\rho_s L y_0\, MA}{12\, G x_0} \qquad (27)$$

Θ_H este timpul în care frontul de căldură parcurge lungimea stratului:

$$\theta_H = \frac{\rho_s\, LC_s\, A}{GC_g} \qquad (28)$$

Datorită efectului convectiv al debitului de gaze, frontul de căldură generată în reacţia de ardere se deplasează independent de zona de reacţie. În cazul în care zona de reacţie şi frontul de căldură evoluează cu aceeaşi viteză, suprapunîndu-se, căldura de reacţie se acumulează în zona de reacţie, a cărei temperatură va creşte continuu, ducînd la o instabilitate în desfăşurarea procesului. Pentru celelalte două cazuri posibile, temperatura maximă din strat se calculează cu relaţiile:

$$T_{max} = T_{g,0} + \Delta T_{max}, \quad \text{cînd } \theta_B > \theta_H$$

şi:

$$T_{max} = T_{s,0} - \Delta T_{max}, \quad \text{cînd } \theta_B < \theta_H$$

Fenomenul de instabilitate descris are loc la anumite valori critice ale concentraţiei oxigenului, concentraţiei cocsului şi ale debitului de gaze, ce trebuie evitate.

Întrucît concentraţia cocsului este constantă pentru un proces dat (depinzînd de funcţionarea instalaţiei) factorii importanţi în acest sens devin concentraţia oxigenului şi debitul de gaz.

În figura 9 este prezentată evoluţia razei miezului, de cocs nereacţionat, obţinută din simularea regimului controlat difuzional, pentru o particulă situată la mijlocul stratului.

Spre deosebire de regenerarea în regim difuzional, regenerarea în regim cinetic are loc mult mai uniform pe lungimea stratului catalitic.

Apariţia zonei cu viteză de reacţie maximă este mult mai tîrzie şi mai puţin pronunţată (fig. 10). Principalele mărimi de control al procesului de regenerare a unui strat catalitic (de concentraţie dată a cocsului) sînt: concentraţia oxigenului în gazul de regenerare la intrarea în strat, debitul acestuia şi temperatura gazelor la intrarea în strat.

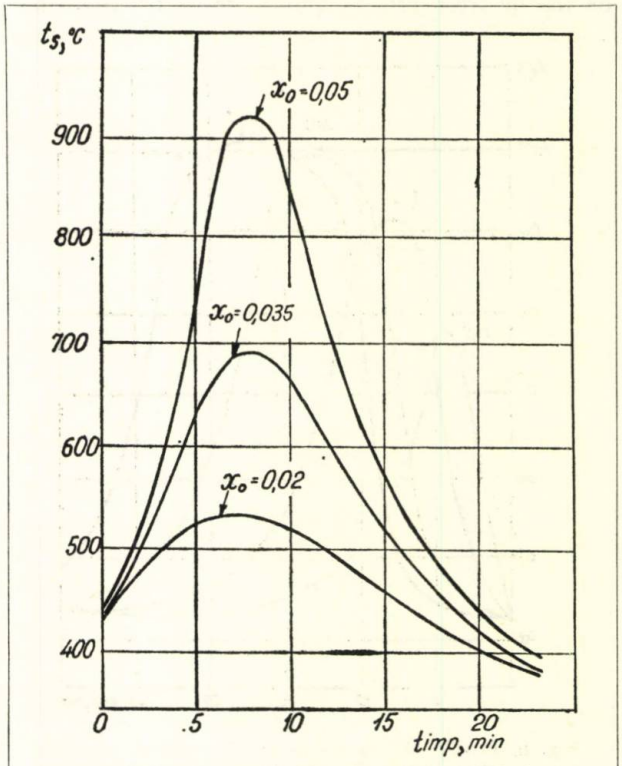


Fig. 11. Efectul modificării concentraţiei oxigenului, asupra temperaturii.

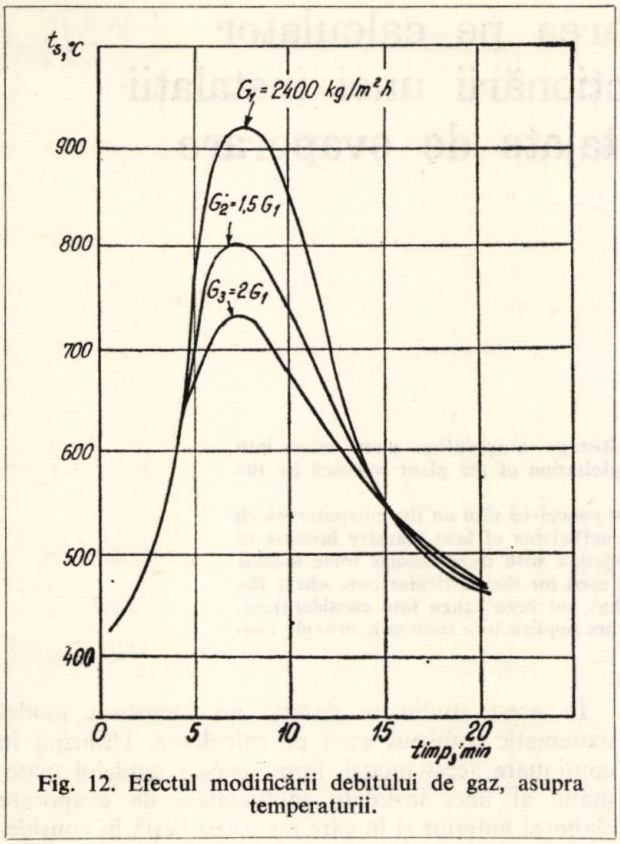


Fig. 12. Efectul modificării debitului de gaz, asupra temperaturii.

Prima din aceste mărimi, aşa după cum rezultă din relaţia (15), are o acţiune directă asupra vitezei de desfăşurare a procesului. În figura 11 sînt prezentate rezultatele simulării, la diferite concentraţii ale oxigenului.

Odată cu creşterea concentraţiei oxigenului, ca rezultat al intensificării vitezei de ardere, temperatura maximă atinsă în strat creşte.

Datorită importanţei transferului termic convectiv, debitul de gaze utilizat pentru regenerare are o influenţă semnificativă asupra temperaturii stratului.

În figura 12 se prezintă rezultatele simulării procesului de regenerare cu diferite debite de gaze. Datorită intensificării transferului termic, odată cu creşterea debitului de gaze, temperatura stratului scade.

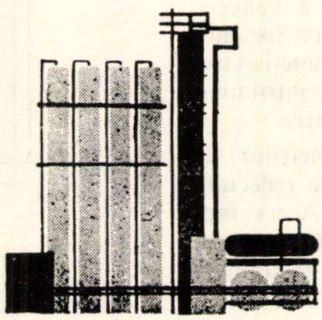
Din această analiză sumară a efectului modificării condiţiilor iniţiale ale procesului, se pot imagina o serie de metode pentru a menţine temperatura în limite acceptabile. Cea mai uzuală dintre acestea este să se înceapă regenerarea cu un conţinut mic de oxigen al gazului şi apoi să fie crescut treptat, pînă la un nivel optim [12, 14].

Notaţii

x — fracţiunea molară a oxigenului în faza gazoasă;
y — concentraţia cocsului în faza solidă, % gr;
C_{ox} — concentraţia oxigenului în faza gazoasă, mol/cm³;
α, α' — coeficienţi stoichiometrici;
D_e — coeficient efectiv de difuziune a oxigenului în particula de catalizator;
K — coeficient de transfer de masă al oxigenului;
R' — constanta gazelor ideale;
t_g, t_s — temperatura fazei gazoase, respectiv solide, °C;
t_a — temperatura mediului ambiant;
T — temperatura absolută, K;
P — presiunea totală a gazului;
E — energia de activare a reacţiei de ardere;
v_R — viteza procesului de regenerare;
k — $= k_0 \exp(-E/R'T)$ — constantă cinetică;
h_v — coeficient de transfer termic între faza solidă şi cea gazoasă;
h_w — coeficient global de transfer termic prin peretele reactorului;
C_g, C_s — călduri specifice ale fazei gazoase, respectiv solide;
ρ_g, ρ_s — densităţile fazei gazoase, respectiv solide;
Q — căldura generată în reacţia de ardere;
M — masa moleculară medie a gazului;
G — debitul masic de gaz;
R — raza exterioară a granulei;
r — rază curentă, în interiorul granulei de catalizator;
$S = r/R$ — rază adimensională;
ε — fracţiune de goluri în strat;
L — lungimea stratului;
z — poziţia în strat;
A — aria secţiunii transversale a stratului;
A_L — aria laterală pe unitatea de lungime;
$\Delta\lambda$, $\Delta\Phi$ — paşi de integrare;
N_U — $= \dfrac{KR'T_s R}{PD_e}$ — grup adimensional;
— Indicele '0' se referă la condiţiile iniţiale.

Bibliografie

1. Schulman, B. L., IEC, International Edition, nr. 12, 1963.
2. Gonzales, L. O., Spencer, E. H. CES, 18, 1963, p. 753.
3. Yuichi, Ozawa, IEC, Process Design and Development, 8, 1969, p. 378.
4. Ausman, J. M., Watson, C. C., CES, 17, 1962, p. 323.
5. Mickley, H. S., Nestor, J. W. Jr., Gould, L. A. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1965.
6. Weisz, P. B., Goodwin, R. D., J Catalysis, 2, 1963, p. 397.
7. Bischoff, K. B., CES, 20, 1965, p. 783.
8. Olson, K. E., Luss, D., Amundson, N. R., IEC, Process Design and Development, 7, 1968, p. 96.
9. Weisz, P. B., Goodwin, R. D., J. Catalysis, 6, 1966, p. 227.
10. Johnson, B. M., Froment, G. F., Watson, C. C. CES, 17, 1962, p. 835.
11. Massoth, F. E., Menon, P. G., IEC, Process Design and Development, 8, 1969, p. 383.
12. Sampath, B. S., Hughes, R. Process Technology, 18, 1973, p. 39.
13. Sampath, B. S, Ramachandran, P. A., Hughes, R., CES, 30, 1975, p. 125.
14. * * * Idem, CES, 30, 1975, p. 135.
15. Mihail, R., Modelarea reactoarelor chimice, Ed. tehnică, Bucureşti, 1976.
16. Mihail, R., Bozga, G., Sima, V, Computer analysis of a fixed bed regeneration reactor, CHISA 75, Praga.
17. Lapidus, L., Digital Computation for Chemical Engineers, Mc. Graw Hill, 1962.



ŞTEFAN UNGUREANU
ION CURIEVICI

Simularea pe calculator a funcţionării unei instalaţii multietajate de evaporare

D.C. 66.048.54 : 681.3

The simulation of the functionning of a multistage evaporation plant takes into consideration the cyclic character of the exploitation of the plant imposed by the periodical cleaning of the elements.
Consequently, mathematical models have been conceived also on the computer which simulates the variation in time of the total coefficients of heat transfer because of the crust settlement on the boiling tubes. Together with these models some models of a multistage evaporation plant have been used for the particular case where the variation of the heat exchanger coefficients has not been taken into consideration. The simulation programmes on the computer are applied to a sodium hydroxide concentration plant.

Instalaţiile de evaporare sînt exploatate după cicluri, în care perioade de funcţionare efectivă sînt alternate cu perioade de oprire pentru curăţarea lor. Acest mod de exploatare se impune datorită micşorării continue, în timp, a productivităţii instalaţiei, ca urmare a creşterii grosimii crustei formate de depunerile de pe ţevile fierbătoare [3]. Aşadar, ciclul de producţie al unui evaporator, cu durata τ_p, poate fi exprimat prin relaţia:

$$\tau_p = \tau_f + \tau_s \qquad (1)$$

Într-o instalaţie multietajată de evaporare, viteza de formare a crustei diferă de la un etaj la altul, datorită regimurilor termice diferite, precum şi modificărilor suferite de proprietăţile soluţiei prelucrate, de-a lungul procesului de concentrare. Aceste deosebiri impun oprirea şi spălarea etajelor eşalonat în timp, durata ciclului de producţie diferind astfel de la un etaj la altul [3,4].

Scoaterea din funcţiune şi spălarea eşalonată în timp a etajelor instalaţiei de evaporare se realizează prin by-passarea etajelor respective. Instalaţia, care la început funcţiona cu n_e etaje, îşi modifică brusc structura, devenind, la scoaterea din funcţiune a unui etaj, o instalaţie cu $(n_e - 1)$ etaje, fără a întrerupe funcţionarea continuă a ansamblului. Ca urmare a acestei modificări bruşte de structură, are loc o modificare a parametrilor de funcţionare a etajelor rămase: o nouă repartizare a diferenţei utile de temperatură pe etaje, modificarea debitelor, a concentraţiilor, a vitezei de formare a crustei etc. Sistemul se stabileşte la un nou regim staţionar de funcţionare, corespunzător noii structuri, la aceasta contribuind şi intervenţia dispozitivelor de automatizare.

Dependenţa în timp a valorii parametrilor de funcţionare de grosimea crustei depuse este reflectată de coeficienţii de transfer de căldură. Acest fapt impune construirea unui model matematic care să simuleze variaţia în timp a coeficienţilor de transfer de căldură.

În acest studiu se descrie un asemenea model matematic transpus apoi pe calculator. Utilizînd în continuare acest model, împreună cu modelul matematic al unei instalaţii multietajate de evaporare elaborat anterior şi în care nu a fost luată în considerare variaţia în timp a coeficienţilor totali de transfer de căldură [1,2] se simulează pe calculator exploatarea instalaţiei de evaporare cu trei etaje folosită în industria sodei caustice (fig. 1).

1. Ipoteze de lucru

a. În exploatare se spală periodic numai corpurile 2 şi 3; aparatele etajului 1 lucrează în regim staţionar, fără spălare. Se obţine deci:

$$\tau_{p,i} = \tau_{f,i} + \tau_{s,i}, \qquad i = 2,3 \qquad (2)$$

b. Viteza de creştere a grosimii crustei de pe suprafaţa ţevilor fierbătoare este cu atît mai mare cu

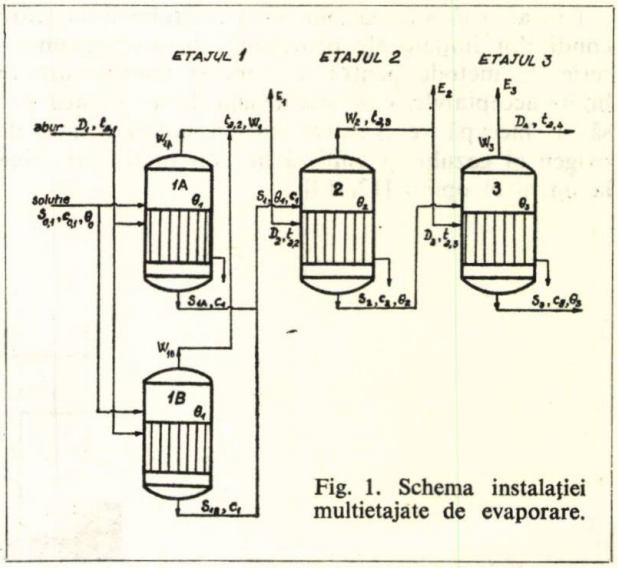


Fig. 1. Schema instalaţiei multietajate de evaporare.

cît concentrația soluției prelucrate este mai mare. De aici:

$$\tau_{f,2} > \tau_{f,3} \tag{3}$$

c. Nu este permisă scoaterea simultană din funcțiune a două etaje. O condiție necesară pentru respectarea acestei restricții este:

$$\tau_{f,2} \geqslant \tau_{s,3} \tag{4}$$

d. Starea inițială a instalației de evaporare corespunde situației în care țevile fierbătoare sînt curate, instalația fiind pregătită să funcționeze în structura cu trei etaje.

e. Regimul tranzitoriu la trecerea instalației de la o formă structurală la alta, ca urmare a exploatării ciclice a etajelor, are o durată nulă.

f. Se aproximează că la începutul fiecărui ciclu de funcționare a etajului 2, deci la timpii $\tau = m(\tau_{f,2} + \tau_{s,2})$, cu m = număr întreg, pozitiv, parametrii de funcționare a instalației sînt identici cu cei corespunzători stării inițiale; această aproximare este cu atît mai bună cu cît $\tau_{s,2}$ este mai mic decît $\tau_{f,3}$.

g. Evaporatoarele sînt considerate ca obiecte cu parametri concentrați.

h. Următorii parametri sînt constanți: temperatura θ_0 și concentrația c_0 a soluției brute, temperatura $t_{a,1}$ a aburului viu, temperatura $t_{a,4}$ a aburului epuizat la intrare în condensator, concentrația finală c_3 a soluției, stabilizată printr-o buclă de reglare în care variabila manipulată este debitul de ieșire și nivelul în fiecare corp, stabilizat prin bucle de reglare în care variabilele manipulate sînt debitele de intrare a soluției, S_{i-1}, $i = 1, 2, 3$.

În aceste condiții, diferența de temperatură pe întreaga instalație rămîne constantă, la modificarea structurii schimbîndu-se numai distribuția căderilor de temperatură pe etaje. Aceste ipoteze duc la următoarele relații suplimentare:

$$\tau_{f,2} = n(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}),\ n = \text{întreg pozitiv} \tag{5}$$

și:

$$\tau_{p,2} = \tau_{f,2} + \tau_{s,2} = n(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}) + \tau_{s,2} \tag{6}$$

procesul de producție al instalației prezentate fiind periodic cu perioada egală cu $\tau_{p,2}$.

Conform aceloraşi ipoteze, în timpul exploatării, structura instalației de evaporare se modifică într-o succesiune de trepte, trecînd alternativ de la structura cu trei etaje (1, 2, 3), la cea cu două etaje (1, 2 sau 1, 3), după schema din figura 2.

În decursul unei perioade, structura instalației se modifică de $(2n + 1)$ ori, rezultînd $(2n + 1)$ etape. Fiecare etapă este definită prin structura momentană a instalației; instalația de evaporare poate funcționa în trei structuri diferite, rezultînd astfel trei situații distincte (fig. 2):

— I, în care instalația funcționează cu trei etaje, avînd structura: corpurile 1 ($1A$ și $1B$)—corpul 2—corpul 3;

— II, în care instalația funcționează cu două etaje, avînd structura: corpurile 1 — corpul 2;

— III, în care instalația funcționează cu două etaje, avînd structura: corpurile 1 — corpul 3.

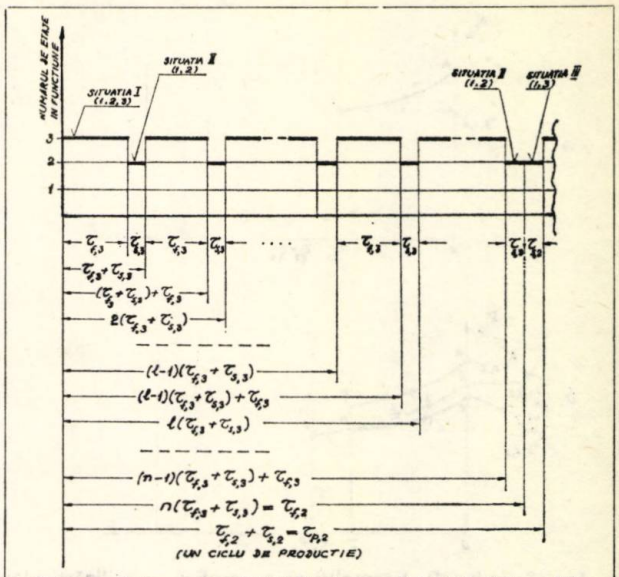


Fig. 2. Schema modificării structurii instalației multietajate de evaporare în exploatare.

În decursul unei perioade, instalația funcționează astfel:

— „n" etape în situația I, și anume, etapele:

$$\text{de la } \tau = (l-1)(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}) \text{ la } \tau = (l-1)(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}) + \tau_{f,3} \tag{7}$$

pentru $l = 1, 2, \ldots, n$

— „n" etape în situația II:

$$\text{de la } \tau = (l-1)(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}) + \tau_{f,3} \text{ la } \tau = l(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}) \tag{8}$$

pentru $l = 1, 2, \ldots, n$

— o etapă în situația III:

$$\text{de la } \tau = n(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}) \text{ la } \tau = n(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}) + \tau_{s,2} \tag{9}$$

2. Simularea variației coeficientului total de transfer de căldură

În cazul cel mai general se poate considera că modificarea structurii bateriei de evaporatoare, cînd unul dintre etaje este scos din funcțiune pentru spălare, antrenînd schimbări profunde în regimul termic și de concentrații al etajelor rămase, schimbă atît forma relației de dependență a coeficientului de transfer de căldură de timp, cît și valorile coeficienților din relațiile respective.

În cazul instalației din figura 1, se presupune că în fiecare din cele trei situații, pentru fiecare etaj al cărui coeficient de transfer de căldură variază în timp, această variație este exprimată de o relație distinctă, $f_{i,j}$:

$$K_{L_{i,j,k}} = f_{i,j}\left(K^{in}_{L_{i,j,k}},\ \tau,\ {}^1\beta_{i,j},\ {}^2\beta_{i,j}, \ldots\right) \tag{10}$$

în care:

i	reprezintă	numărul de ordine al etajului ($i = 1, 2, 3$);
j	—	situația (I, II sau III);
k	—	etapa (1, 2, .., $2l-1$, $2l$ .., $2n$, $2n + 1$);

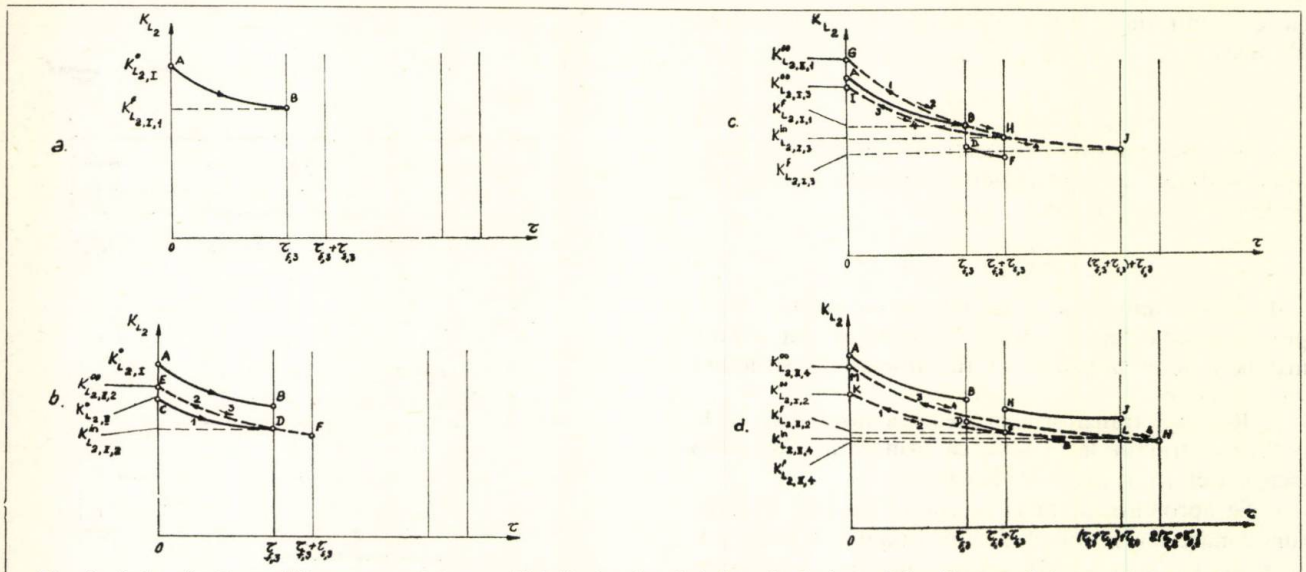


Fig. 3. (a,b,c,d). Exemplificarea grafică a utilizării algoritmului de calcul al coeficienţilor totali de transfer de căldură pentru etajul 2.

$K^{in}_{L_{i,j,k}}$ — coeficientul total de transfer de căldură, pe unitatea de lungime, corespunzător etajului „i", la începutul etapei „k" („iniţial" pentru etapa „k"), din situaţia „j";

$^1\beta_{i,j}$, $^2\beta_{i,j}$, ... — constante determinate experimental.

Aplicarea relaţiei (10) la instalaţia din figura 1, ţinînd cont şi de ipotezele *a*, *e*, *f*, precum şi de relaţiile suplimentare (5) şi (6), dă, pentru coeficienţii de transfer de căldură, următorul algoritm de calcul:

Etajul 1

— toate etapele:

$$K_{L_{1,j,k}} = \text{constant} = K^0_{L_{1,j}} \tag{11}$$

Etajul 2

Se consideră, pentru simplificare, că în funcţiile $f_{i,j}$ intervine un singur coeficient, $^1\beta_{i,j}$.

— etapa 1:

$$0 \leqslant \tau \leqslant \tau_{f,3}$$

$$K_{L_{2,\,I,\,1}} = f_{2,\,I}\left(K^0_{L_{2,\,1}},\ ^1\beta_{2,\,I},\ \tau\right) \tag{12}$$

Fie graficul funcţiei $f_{2,\,I}$ cel dat în figura 3 a; coordonatele punctelor A şi B sînt:

$$A\left(0,\ K^0_{L_{2,\,I}}\right),\ B\left(\tau_{f,3},\ K^f_{L_{2,\,I,\,1}}\right),$$

unde:

$$K^f_{L_{2,\,I,\,1}} = f_{2,\,I}\left(K^0_{L_{2,\,I}},\ ^1\beta_{2,I},\ \tau_{f,3}\right) \tag{13}$$

— etapa 2:

$$\tau_{f,3} \leqslant \tau \leqslant \tau_{f,3} + \tau_{s,3}$$

În această etapă, instalaţia funcţionează cu două etaje (situaţia II). Pentru determinarea coordonatelor punctului de început al etapei, D, (fig. 3b) şi a alurii curbei $K_{L_{2,\,II,\,2}}(\tau)$, $\overset{\frown}{D—F}$, se consideră că:

— punctul D ar fi atins dacă instalaţia, funcţionînd cu trei etaje, ar fi pornit de la valorile coeficientului K_{L_2}, corespunzător situaţiei II:

$$D\left(\tau_{f,3},\ K^{in}_{L_{2,\,II,\,2}}\right)$$

unde:

$$K^{in}_{L_{2,\,II,\,2}} = f_{2,I}\left(K^0_{L_{2,\ II,}},\ ^1\beta_{2,\,I},\ \tau_{f,3}\right)$$

şi $K^0_{L_{2,\,II}}$ este ordonata punctului C (fig. 3b) şi corespunde valorii coeficientului K_{L_2}, cînd etajul 2 este curat, iar instalaţia ar intra în funcţiune direct în situaţia II;

— acelaşi punct D trebuie să fie conţinut şi de curba de variaţie a lui $K_{L_2}(\tau)$, dacă instalaţia ar funcţiona conform situaţiei II, adică după curba ce conţine segmentul $\overset{\frown}{D—F}$. Aici, punctul de început, E, are coordonatele $\left(0,\ K^{00}_{L_{2,\,II,\,2}}\right)$, determinate pornind de la cunoaşterea coordonatelor punctului D şi a funcţiei $f_{2,\,II}$:

$$K^{00}_{L_{2,\,II,\,2}} = f^{-1}_{2,\,II}\left(K^{in}_{L_{2,\,II,\,2}},\ ^1\beta_{2,\,II},\ \tau_{f,3}\right) \tag{14}$$

în care, cu $f^{-1}_{2,\,II}$ s-a notat inversa funcţiei $f_{2,\,II}$.

Variaţia coeficientului $K_{L_{2,\,II}}$ în etapa a doua are loc după relaţia:

$$K_{L_{2\,II,\,2}} = f_{2,\,II}\left(K^{00}_{L_{2,\,II\,2}},\ ^1\beta_{2,\,II},\ \tau\right) \tag{15}$$

punctul final al etapei, F, avînd coordonatele:

$$F\left(\tau_{f,3} + \tau_{s,3},\ K^f_{L_{2,\,II,\,2}}\right)$$

unde:

$$K^f_{L_{2,\,II,\,2}} = \left[K_{L_{2,\,II,\,2}}\right]_{\tau\,=\,\tau_{f,3}\,+\,\tau_{s,3}}$$

Pe baza unor raţionamente analoge, algoritmul de calcul pentru celelalte etape de funcţionare este:

— etapele $k = 2l - 1$, pentru:

$$(l-1)\left(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}\right) \leqslant \tau \leqslant (l-1)\left(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}\right) + \tau_{f,3}$$

$$l = 2,3,\ldots,n$$

$$K^{f}_{L_{2,\,I,\,2l-3}} = f_{2,\,I}\left(K^{00}_{L_{2,\,I,\,2l-3}},\ {}^{1}\beta_{2,\,I},\ (l-2)\,(\tau_{f,3}+\tau_{s,3})+\tau_{f,3}\right)$$

$$K^{00}_{L_{2,\,II,\,2l-3}} = f^{-1}_{2,\,II}\left(K^{f}_{L_{2,\,I,\,2l-3}},\ {}^{1}\beta_{2,\,II},\ (l-2)\,(\tau_{f,3}+\tau_{s,3})+\tau_{f,3}\right) \quad (16)$$

$$K^{in}_{L_{2,\,II,\,2l-1}} = f_{2,\,I}\left(K^{00}_{L_{2,\,II,\,2l-3}},\ {}^{1}\beta_{2,\,II},\ (l-1)\,(\tau_{f,3}+\tau_{s,3})\right)$$

$$K^{00}_{L_{2,\,I,\,2l-1}} = f^{-1}_{2,\,I}\left(K^{in}_{L_{2,\,II,\,2l-1}},\ {}^{1}\beta_{2,\,I},\ (l-1)\,(\tau_{f,3}+\tau_{s,3})\right)$$

$$K_{L_{2,\,I,\,2l-1}} = f_{2,\,I}\left(K^{00}_{L_{2,\,I,\,2l-1}},\ {}^{1}\beta_{2,\,I},\ \tau\right)$$

— etapele $k = 2l$:

$$(l-1)\,(\tau_{f,3}+\tau_{s,3})+\tau_{f,3} \leqslant \tau \leqslant l\,(\tau_{f,3}+\tau_{s,3})$$

$$l = 2,3,\ldots,n$$

$$K^{f}_{L_{2,\,II,\,2l-2}} = f_{2,\,II}\left(K^{00}_{L_{2,\,II,\,2l-2}},\ {}^{1}\beta_{2,\,II},\ (l-1)\,(\tau_{f,3}+\tau_{s,3})\right)$$

$$K^{00}_{L_{2,\,I,\,2l-2}} = f^{-1}_{2,\,I}\left(K^{f}_{L_{2,\,II,\,2l-2}},\ {}^{1}\beta_{2,\,I},\ (l-1)\,(\tau_{f,3}+\tau_{s,3})+\tau_{f,3}\right)$$

$$K^{in}_{L_{2,\,II,\,2l}} = f_{2,\,I}\left(K^{00}_{L_{2,\,I,\,2l-1}},\ {}^{1}\beta_{2,\,I}\right)(l-1)\,(\tau_{f,3}+\tau_{s,3})+\tau_{f,3} \quad (17)$$

$$K^{00}_{L_{2,\,II,\,2l}} = f^{-1}_{2,\,II}\left(K^{in}_{L_{2,\,II,\,2l}},\ \beta_{2,\,II},\ (l-1)\,(\tau_{f,3}+\tau_{s,3})+\tau_{f,3}\right)$$

$$K_{L_{2,\,II,\,2l}} = f_{2,\,II}\left(K^{00}_{L_{2,\,II,\,2l}},\ {}^{1}\beta_{2,\,II},\ \tau\right)$$

— etapa $k = 2n+1$:

$$n\,(\tau_{f,3}+\tau_{s,3}) \leqslant \tau \leqslant n\,(\tau_{f,3}+\tau_{s,3})+\tau_{s,2}$$

$$K_{L_{2,\,III,\,2n+1}} = 0$$

În figurile 3c şi 3a se exemplifică utilizarea algoritmilor menţionaţi pentru etapele 3, respectiv 4, ordinea calculelor fiind dată prin numerotarea săgeţilor plasate pe grafice.

Etajul 3

— etapele $k = 2l-1$:

$$(l-1)\,(\tau_{f,3}+\tau_{s,3}) \leqslant \tau \leqslant (l-1)\,(\tau_{f,3}+\tau_{s,3})+\tau_{f,3}$$

$$l = 1,2,\ldots,n \quad (18)$$

$$K_{L_{3,\,I,\,2l-1}} = f_{3,\,I}\left(K^{0}_{L_{3,\,I}},\ {}^{1}\beta_{3,\,I},\ \tau-(l-1)\,(\tau_{f,3}+\tau_{s,3})\right)$$

— etapele $k = 2l$:

$$(l-1)\,(\tau_{f,3}+\tau_{s,3})+\tau_{f,3} \leqslant \tau \leqslant l\,(\tau_{f,3}+\tau_{s,3})$$

$$l = 1,2,\ldots,n \quad (19)$$

$$K_{L_{3,\,II,\,2l}} = 0$$

— etapa $k = 2n+1$:

$$n\,(\tau_{f,3}+\tau_{s,3}) \leqslant \tau \leqslant n\,(\tau_{f,3}+\tau_{s,3})+\tau_{s,2} \quad (20)$$

$$K_{L_{3,\,III,\,2n+1}} = f_{3,\,II}\left(K^{0}_{L_{3,\,III}},\ {}^{1}\beta_{3,\,III},\ \tau-n\,(\tau_{f,3}+\tau_{s,3})\right)$$

Pentru funcţia $f_{i,j}$, care exprimă variaţia în timp a coeficientului total de transfer de căldură datorită depunerilor, au fost propuse diverse formule, rezultate în urma cercetărilor experimentale.

Astfel în [4] şi [5] este utilizată forma liniară:

$$f(K^{in},\ \tau,\ {}^{1}\beta) = K^{in} - {}^{1}\beta\cdot\tau \quad (21)$$

Pe baza datelor din [6], T a u b m a n [7] construieşte relaţia:

$$K = K^{in} - \frac{\Delta t}{r}\cdot\varepsilon\cdot\int_{0}^{\tau} K^{3}\,dt \quad (22)$$

în care ε este un coeficient determinat experimental. Dacă în relaţia (22) se consideră:

$$\frac{\Delta t}{r}\cdot\varepsilon = \text{const.} = {}^{1}\beta$$

se obţine, după integrare:

$$f(K^{in},\ \tau,\ {}^{1}\beta) = \frac{K^{in}}{\sqrt{1+(K^{in})^{2}\cdot{}^{1}\beta\cdot\tau}} \quad (23)$$

relaţie asemănătoare celei date de M c C a b e [8] şi utilizată în [9] şi [10].

Algoritmul descris pentru calculul coeficienţilor totali de transfer de căldură la instalaţia de evaporare a fost utilizat pentru elaborarea unui model pe calculator pentru simularea variaţiei acestor coeficienţi în timpul exploatării instalaţiei [11]. Programul, scris în limbaj Fortran IV, a fost rulat pe un calculator SDS Sigma-5 la Computer Center, Chemical Engineering Department, Louisiana State University, U.S.A. În tabelul 1 se prezintă datele numerice introduse în calculator, iar în figurile 4 şi 5, rezultatele obţinute.

Graficele din figura 4 au fost obţinute folosind pentru $f_{i,j}$ relaţia (21), iar cele din figura 5, pe baza relaţiei (23).

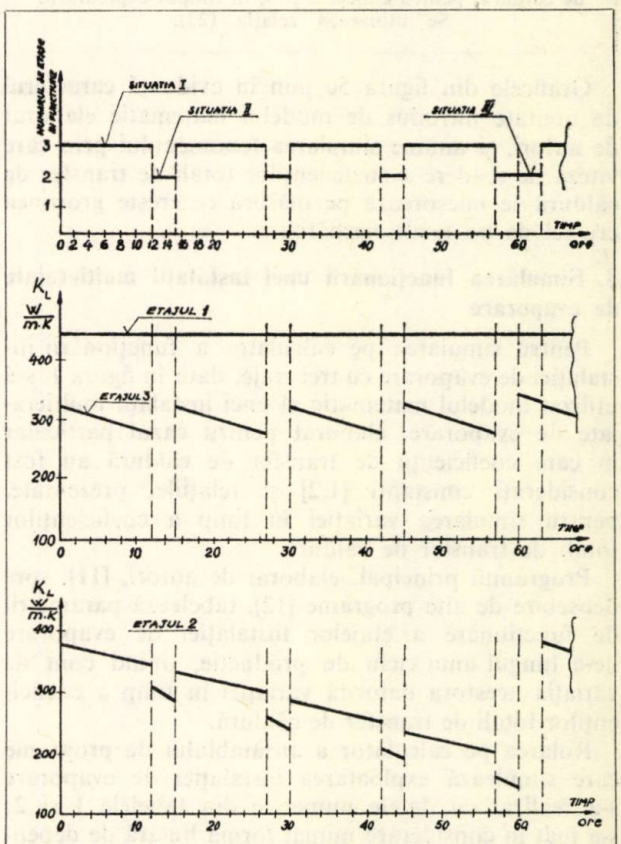


Fig. 4. Schema variaţiei coeficienţilor totali de transfer de căldură, pentru etajele 1, 2, 3, în timpul exploatării. Se utilizează relaţia liniară (21).

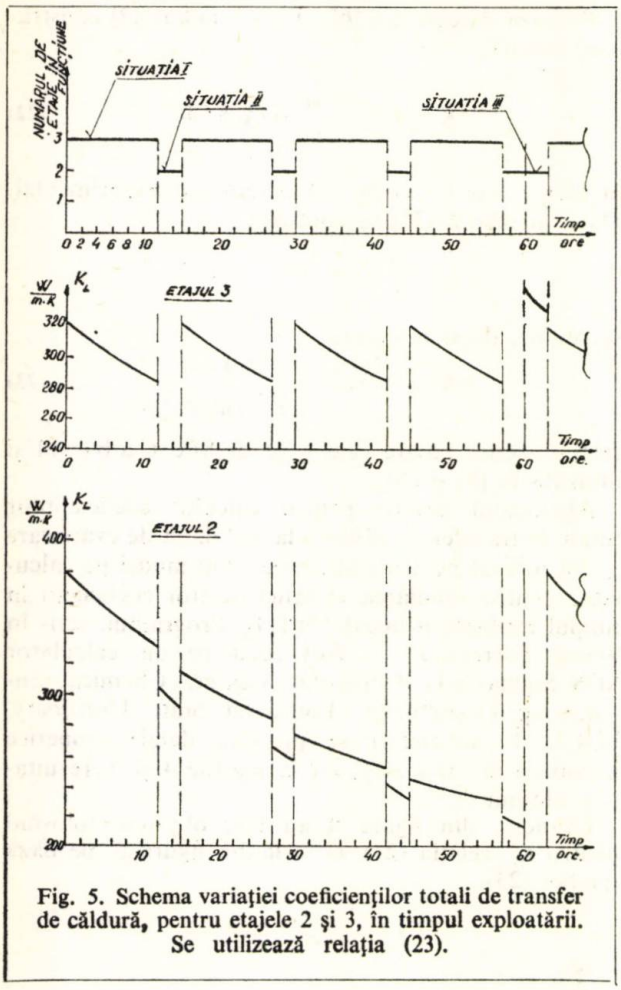


Fig. 5. Schema variației coeficienților totali de transfer de căldură, pentru etajele 2 și 3, în timpul exploatării. Se utilizează relația (23).

Graficele din figura 5c pun în evidență caracterul de noutate introdus de modelul matematic elaborat de autori, și anume simularea fenomenului prin care viteza de scădere a coeficienților totali de transfer de căldură se micșorează pe măsură ce crește grosimea crustei de pe țevile fierbătoare.

3. Simularea funcționării unei instalații multietajate de evaporare

Pentru simularea pe calculator a funcționării instalației de evaporare cu trei etaje, date în figura 1, s-a utilizat modelul matematic al unei instalații multietajate de evaporare, elaborat pentru cazul particular în care coeficienții de transfer de căldură au fost considerați constanți [1,2] și relațiile, prezentate, pentru simularea variației în timp a coeficienților totali de transfer de căldură.

Programul principal, elaborat de autori, [11], spre deosebire de alte programe [12], tabelează parametrii de funcționare a etajelor instalației de evaporare de-a lungul unui ciclu de producție, ținînd cont de variația acestora datorită variației în timp a coeficienților totali de transfer de căldură.

Rularea pe calculator a ansamblului de programe care simulează exploatarea instalației de evaporare s-a realizat cu datele numerice din tabelele 1 și 2; s-a luat în considerare numai forma liniară de dependență de timp a coeficienților de transfer de căldură. Rezultatele obținute pe calculator sînt redate în graficele din figurile 6, 7, 8 și 9.

Diagramele arată că micșorarea în timp a coeficienților totali de transfer de căldură, datorită depunerilor (fig. 5), are ca efect scăderea, după un grafic asemănător (fig. 6 și 7), a debitelor de abur primar și secundar, pentru toate etajele. Această scădere este corelată cu scăderea debitelor de soluție concentrată

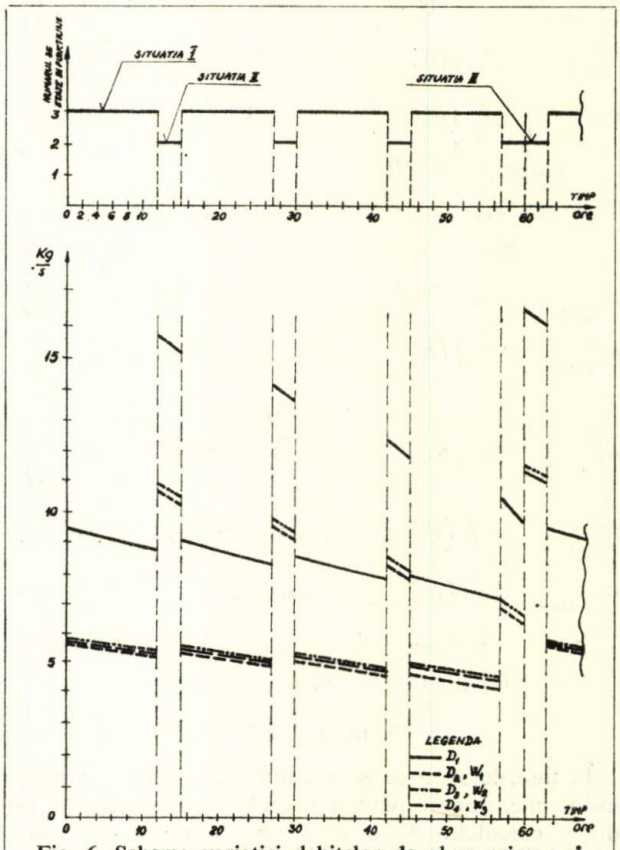


Fig. 6. Schema variației debitelor de abur primar și secundar, pentru etajele 1, 2, 3, în timpul exploatării.

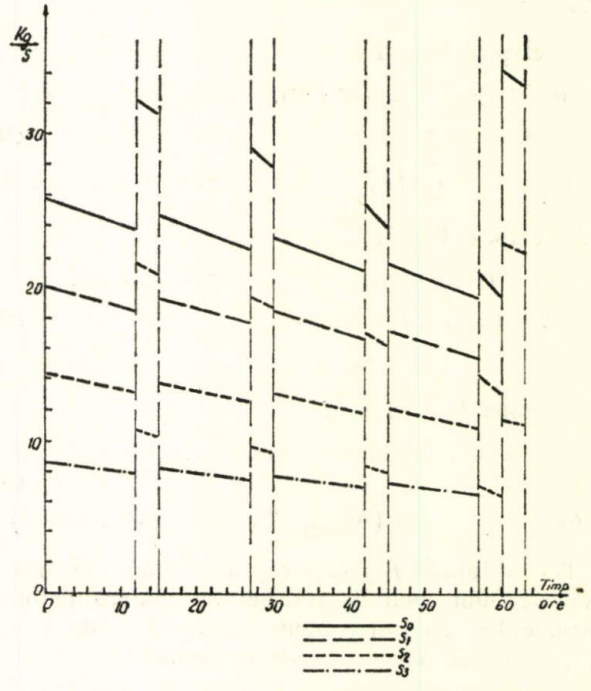


Fig. 7. Schema variației debitelor de soluție, pentru etajele 1, 2, 3, în timpul exploatării.

Tabelul 1

DATELE NUMERICE UTILIZATE PENTRU RULAREA PE CALCULATOR A MODELULUI VARIAȚIEI ÎN TIMP A COEFICIENȚILOR TOTALI DE TRANSFER DE CĂLDURĂ

Nr. crt.	Denumirea mărimii	Valoare nr. etajului, i 1	2	3
1	Coeficientul total de transfer de căldură pe unitatea de lungime, pentru țevile curate, W/m.K			
	— situația I, $K^0_{L_i,\,I}$	440	380	320
	— situația II, $K^0_{L_i,\,II}$	440	340	—
	— situația III, $K^0_{L_i,\,III}$	440	—	340
2	Constante utilizate în relația (21) W/m.K.s			
	— situația I, $\beta_{i,\,I}$	0	$0{,}75\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-3}$
	— situația II, $\beta_{i,\,II}$	0	$0{,}15\cdot10^{-2}$	—
	— situația III, $\beta_{i,\,III}$	0	—	$0{,}15\cdot10^{-2}$
3	Constante utilizate în relația (23), $\frac{m^2\cdot K.s}{W^2}$			
	— situația I, $\beta_{i,\,I}$	0	$0{,}5\cdot10^{-10}$	$0{,}6\cdot10^{-10}$
	— situația II, $\beta_{i,\,II}$	0	$1\cdot10^{-10}$	—
	— situația III, $\beta_{i,\,III}$	0	—	$1\cdot10^{-10}$
4	Parametrii ciclului de exploatare, conform ipotezelor de lucru $a-h$: $\tau_{f,3} = 12$ ore $= 43200$ s; $\tau_{s,3} = 3$ ore $= 10800$ s; $\tau_{s,2} = 3$ ore $= 10800$ s; $n = 4$			

Tabelul 2

DATELE CONSTRUCTIVE PRINCIPALE ALE INSTALAȚIEI DE EVAPORARE A SOLUȚIEI DE HIDROXID DE NATRIU

Nr. crt.	Denumirea mărimii		Valoare nr. etajului, i 1	2	3
1	Lungimea țevilor fierbătoare, m	$H_{t,\,i}$	2,3	2,3	2,3
2	Numărul țevilor fierbătoare	$n_{t,\,i}$	620	620	620
3	Diametrul exterior al țevilor fierbătoare curate, m	$d_{e,\,i}$	0,063	0,063	0,063
4	Diametrul interior al țevilor fierbătoare curate, m	$d_{i,\,i}$	0,057	0,057	0,057
5	Conductivitatea termică a oțelului țevilor fierbătoare, W/m.K	$\lambda_{p,\,i}$	58,2	58,2	58,2
6	Debit de abur prelevat, kg/s	E_i	0	0	0

(fig. 8) și cu creșterea temperaturilor soluției și a aburului secundar (fig. 9), concentrațiile variind nesemnificativ (fig. 8).

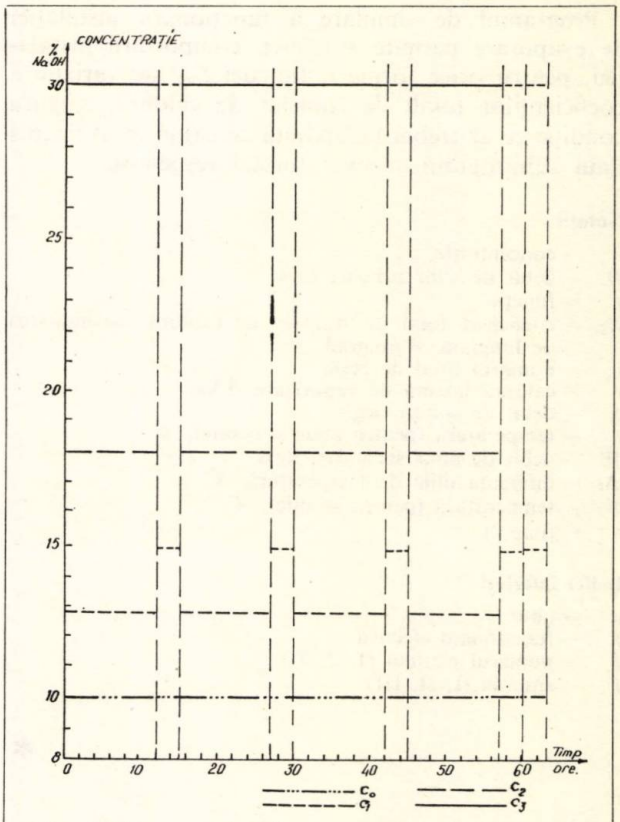


Fig. 8. Schema variației concentrației soluției, pentru etajele 1, 2, 3, în timpul exploatării.

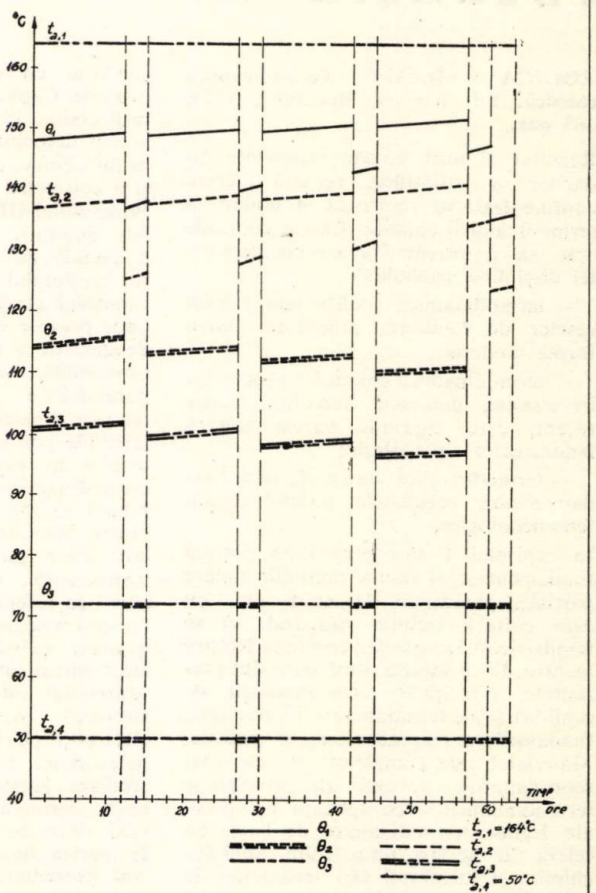


Fig. 9. Schema variației temperaturilor aburului și soluției, pentru etajele 1, 2, 3, în timpul exploatării.

Programul de simulare a funcționării instalației de evaporare permite studierea comportării instalației, pentru orice formă a funcției $f_{i,j}$ de variație a coeficienților totali de transfer de căldură, singura condiție ce ar trebui îndeplinită constînd în utilizarea unui subprogram adecvat formei respective.

Notații

c — concentrație, %
D — debit de abur primar, kg/s
f — funcție
K_L — coeficient total de transfer de căldură, pe unitatea de lungime, W/m.grad
n_e — numărul total de etaje
r — căldura latentă de vaporizare, J/kg
S — debit de soluție, kg/s
t — temperatură (pentru abur și perete), °C
W — debit de abur secundar, kg/s
Δt — diferență utilă de temperatură, °C
$\varnothing$ — temperatură (pentru soluție), °C
τ — timp, s

Indici inferiori

a — abur
f — funcționare efectivă
i — numărul etajului (1, 2, 3)
j — situația (I, II, III)
k — etapa $(1,2,\ldots, 2l-1, 2l, \ldots, 2n, 2n+1)$
p — corespunzător ciclului de producție
s — spălare

Indici superiori

f — final
in — inițial
o — corespunzător țevilor curate

Bibliografie

1. Curievici, I. și Ungureanu, Șt., Rev. Chim., **27**, nr. 8, 1976, p. 689.
2. Ungureanu, Șt. și Curievici, I., Rev. Chim., **27**, nr. 10, 1976, p. 863.
3. Curievici, I. și Ungureanu, Șt., Studii și Cercetări Chim. Acad. R.S.R., **20**, 1972, p. 491.
4. Radun, D. V., Levacev, A. G., Liutikov, Iu. A. și Hitrov, B. V., Khim. Prom., 1969, p. 693.
5. Fetisov, S. L., Votințeva T. I. și Dubnov V. Ia., Khim. Prom., **45**, 1969, p. 769.
6. Kicighin, M. A. și Kostenko, G. N., Schimbătoare de căldură și instalații de vaporizare, Ed. tehnică, București, 1958.
7. Taubman, E. I., Rascet i modelirovanie vîparnîh ustanovok, Himiia, Moskva, 1970, p. 104.
8. McCabe, W. L. și Robinson, C. S., Ind. Eng. Chem., **16**, 1924, p. 478.
9. Skelland, A. H. P., Brit. Chem. Eng., **8**, 1963, p. 242.
10. Peters, M. S., Plant Design and Economics for Chemical Engineers, McGraw-Hill Book Co., New York—Toronto—London, 1958, p. 147—149.
11. Ungureanu, Șt., Studiul optimizării instalației de evaporare a hidroxidului de natriu. Teză de doctorat, Institutul politehnic-Iași, 1975.
12. Beveridge, G. S. G., Stewart, G. și Rajeswaran, T. I. Chem. E., Symposium Series, 35, (Instin. Chem. Engrs., **1972**, London).

* * *

recenzie

RODICA VÎLCU: **Termodinamica chimică.** Ed. tehnică, București, 1975, 663 pag.

Rezultat al unei bogate experiențe didactice și științifice, această lucrare conține tratarea riguroasă și unitară a termodinamicii chimice. Cartea cuprinde cele mai reprezentative aspecte ale acestei discipline generale:

— termodinamica tradițională a proceselor de echilibru, prezentată într-o formă modernă;

— termodinamica chimică a proceselor ireversibile, domeniu dezvoltat relativ recent, care cuprinde bazele tratării fenomenelor în evoluție;

— termodinamica statistică, care fundamentează rezultatele termodinamicii fenomenologice.

În capitolul 1 sînt prezentate noțiuni fundamentale, și anume mărimile molare parțiale, parametrii de stare etc. cu care cititorii trebuie neapărat să se familiarizeze înainte de a continua lectura lucrării. În capitolele următoare sînt prezentate principiile termodinamicii de echilibru și ale termodinamicii ireversibile fundamentate fenomenologic și statistic. Materialul este completat cu cele mai reprezentative aplicații ale principiilor termodinamicii și cu aplicații complexe ale legilor termodinamice de bază. Se relevă în același timp rolul afinității chimice și substratul său termodinamic (cap. 8). Termenul de afinitate chimică nu este considerat strict static, ci în corelație cu elementele sistemului în evoluție. Capitolul 9 se referă la echilibrul chimic în gaze ideale. Se pune un accent deosebit pe caracterizarea echilibrului chimic, a randamentului de reacție și a conversiei de echilibru.

Principiului III al termodinamicii, diferitele enunțuri ale acestuia, precum și domeniile de aplicare alcătuiesc cuprinsul capitolului 10 al acestei lucrări.

Capitolul 11 se referă la termodinamica unor procese ireversibile și la domeniile de aplicație a termodinamicii proceselor ireversibile. Aici se remarcă intervenția parametrului timp în caracterizarea sistemelor dinamice și se relevă particularitățile metodelor de studiu al proceselor în evoluție față de metodele termodinamicii de echilibru. După stabilirea legilor generale și a corelațiilor dintre funcțiile termodinamice specifice corpurilor pure sau sistemelor multicomponente, următoarele capitole ale cărții se referă la particularitățile sistemelor omogene ideale sau reale în fază gazoasă sau în medii condensate (soluții de electroliți și soluții apoase de electroliți). Materialul este completat cu tratarea statistică a lichidelor și a soluțiilor de electroliți pe baza modelelor. Sistemele heterogene, legile pe baza cărora se studiază aceste sisteme, precum și criteriile termodinamice de stabilitate de fază alcătuiesc conținutul capitolului 16. În partea finală a cărții, capitolul 17, sînt prezentate transformările de fază, legile sistemelor ideale și metodele de obținere a unor funcții de abatere de la idealitate în cazul tratării fazelor neideale în echilibru. Se relevă de asemenea corespondența dintre forma diagramei de fază și ecuațiile specifice ale curbelor de echilibru între faze, cu justificarea termodinamică a ecuațiilor obținute. În fiecare din cele 17 capitole ale lucrării se relevă sensul fizic al fenomenelor și aplicațiile lor industriale și de laborator, fundamentate cantitativ printr-o matematizare riguroasă a expunerii. Noțiunile clasice de termodinamică fenomenologică sînt fundamentate, cu consecvență, prin calcule de termodinamică statistică, iar elementele de mecanică statistică, necesare expunerii, sînt conținute într-o anexă a cărții. Această lucrare reunește contribuțiile celor mai reprezentative școli de specialitate, pe plan mondial; în bibliografia amplă sînt citate și numeroase lucrări deschizătoare de drum în diferitele domenii prezentate, care au pe lîngă valoare științifică și valoare istorică. Contribuțiile românești la dezvoltarea termodinamicii chimice sînt, de asemenea, cuprinse în text.

Lucrarea nu poate epuiza numeroasele probleme fundamentale ale termodinamicii, cu implicații atît de variate în cele mai diverse ramuri ale științei. Cu toate acestea ea constituie un îndrumător util, adresîndu-se unui grup larg de cititori, ingineri chimiști, chimiști, biochimiști, biofizicieni, fizicieni și metalurgi, și reprezintă totodată un material de bază în pregătirea studenților.

V. BRÎNZOI

VALENTIN GHEORGHIU

Determinarea modelului matematic al reactorului de carbonatare, din liniile de sodă amoniacală, în vederea automatizării. I

D.C. 661.321:001.57

The paperwork deals with the dynamic analysis of a carbonation reactor from ammoniacal soda ash plant. The carbonation reactor is considered a lumped linear multivariable system with five inputs and five outputs. The experimental investigation on the dynamic behaviour of the above mentioned carbonation reactor was carried out on the basis of the open loop step response. As it was shown by the experiments, there are some interacting loops and some decoupled loops for the considered reactor. The experimental results were used in order to determine the transfer functions on each considered loop and also the transfer functions on the interacting connections between the considered loops. As a final result it has been obtained a transfer functions' matrix or, in other words, the mathematical model in Laplace domain for the given reactor. The main targets of the experiments were the rational choosing and adjustment of the conventional controllers, to be provided on the carbonation reactor, but this one is not limitative. The transfer functions' matrix can also serve for the complex automation of the soda ash plant, computer implementation, process optimizing and s.o.

În uzinele producătoare de sodă calcinată prin procedeul amoniacal, carbonatarea saramurii amoniacale precarbonatate constituie procesul de bază al fabricației [1—4].

Atît carbonatarea, cît și precarbonatarea saramurii amoniacale au loc într-unul din cele mai complexe reactoare, denumite uzual carbonatoare (fig. 1).

Procesul de carbonatare este foarte complex, fiind de tipul dizolvare — reacție — formare și creșterea cristalelor produsului de reacție, $NaHCO_3$.

În timpul procesului, masa de reacție se prezintă sub forma fazei gazoase și a fazei solide dispersate în faza lichidă continuă; curenții formați din bule de gaze circulă în contracurent cu cristalele de carbonat de sodiu prin saramura precarbonatată.

Dacă din punct de vedere macroscopic regimul staționar al acestui proces poate fi descris complet prin bilanțurile de materiale și de energii, descrierea regimului dinamic întîmpină serioase dificultăți, datorită complexității deosebite a mecanismului cinetic al procesului, în care există încă elemente neidentificate, pe lîngă un însemnat număr de variabile interdependente și de parametri care guvernează procesul respectiv.

Așa se explică faptul că se produce sodă calcinată la scară industrială, de multă vreme, pe bază de ghiduri de operare rezultate din practica de operare, progresele în conducere și controlul automat din domeniu, fiind minime.

Pe lîngă inconvenientul complexității procesului, un alt element care a determinat să se acorde o atenție mai redusă modelării matematice a procesului care are loc în carbonator a constituit faptul că acesta se desfășoară într-un reactor de foarte mari dimensiuni, ceea ce conferă sistemului format din masele în reacție și aparatul propriu-zis o stabilitate destul de mare, datorită inerțiilor termice și de masă considerabile.

Pentru exemplificare trebuie amintit că un reactor de carbonatare de construcție recentă are o greutate proprie de circa 200 t și închide în interiorul său, în condițiile normale ale procesului, o masă de reacție și agent răcitor de alte circa 200 t. În aceste condiții, dacă sînt rezolvate în mod corect problemele de vehiculare a materiilor prime, a celor finite și a agentului răcitor, considerate toate, din punctul de vedere al calității, la valorile lor medii prescrise, deviația inadmisibilă de la regimul tehnologic normal poate fi cauzată de lipsa de supraveghere îndelungată a acestuia.

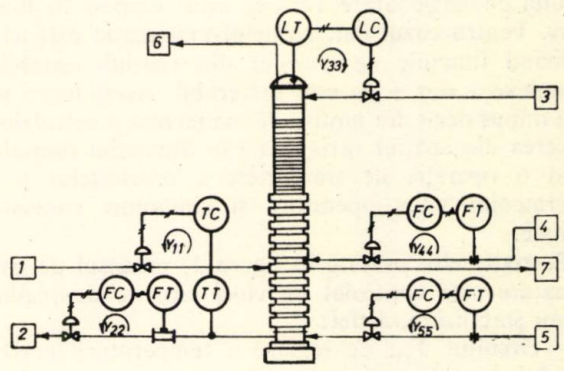


Fig. 1. Reactorul de carbonatare:
1 — intrare apă de răcire; *2* — evacuare suspensie de carbonat de sodiu; *3* — intrare saramura amoniacală precarbonatată; *4* — intrare CO_2 — 2,5 at — 32%; *5* — intrare CO_2 — 4,5 at — 70%; *6* — ieșire gaze reziduale; *7* — ieșire apă din răcitor

Acest mod de a privi problema fabricației sodei a dus la asigurarea „punctelor-cheie" din secția de carbonatare, cu personal anume instruit pentru pompele de vehiculare, pentru asigurarea nivelurilor în coloană, pentru controlul extracției și așa mai departe.

Experiența acumulată în ultimii zece ani, materializată prin construirea mai multor uzine de sodă, în țară și peste hotare, precum și prin apariția unui număr de aparate destinate automatizării proceselor industriale, a permis să se abordeze într-o manieră nouă problema conducerii și exploatării uzinelor de sodă.

În acest sens, au fost centralizate toate „punctele-cheie", ale tuturor secțiilor de fabricație dintr-o uzină de sodă, într-o cameră de comandă unică, procesul în ansamblul său fiind complet controlat de regulatoare automate, prevăzute în acest scop. În același timp, însă nu se poate spune că din punctul de vedere al concepției conducerii procesului s-a făcut tot ceea ce era posibil. Ca și în alte tehnologii de fabricație, și în fabricarea sodei prin procedeul amoniacal problema conducerii procesului cu calculatoarele electronice destinate acestui scop nu întîrzie să se întrevadă.

Nu se insistă în aceste rînduri asupra oportunității, a efectelor economice și ergonomice ale introducerii mijloacelor de automatizare complexă.

Un lucru este însă esențial, și anume că nici calculatorul de proces ON-line și nici D.D.C. sau alte mijloace de automatizare complexă nu-și vor putea exercita funcțiunea, în lipsa modelului matematic cît mai complet și mai fidel al procesului pe care este pus să-l controleze.

În ceea ce privește procesul de carbonatare, din punctul de vedere al automatizării optime în vederea determinării modelului său matematic, acesta este privit în cele ce urmează ca un sistem complex, cu mai multe intrări și ieșiri — multivariabil, — liniar sau liniarizabil în domeniul de lucru, și cu parametrii, în primă aproximație, constanți.

Formularea teoretică a modelului — ipoteze admise [5 — 11]

— Modelul matematic căutat servește la analiza și sinteza elementelor necesare automatizării reactorului de carbonatare, fără ca acest scop să fie limitativ. Pentru cazul dat, modelul matematic matricial utilizînd funcțiile de transfer din spațiul variabilei complexe $s = \sigma + j\omega$ este preferabil. Acest lucru nu este impus decît din motive de manevrare a calculelor, trecerea din spațiul variabilei s în domeniul timpului fiind o operație de transcriere a rezultatelor prin intermediul unor operatori și simboluri convenționale.

Potrivit celor arătate în figura 1, procesul de carbonatare este controlat de cinci circuite de reglare și/sau stabilizare, astfel:

— circuitul Y_{11}, de reglare a temperaturii carbonatului de sodiu extras;

— circuitul Y_{22}, de stabilizare a debitului de carbonat de sodiu extras;

— circuitul Y_{33}, de reglare a nivelului saramurii amoniacale în reactor;

— circuitul Y_{44}, de stabilizare a debitului de bioxid de carbon 38% la mijlocul reactorului;

— circuitul Y_{55}, de stabilizare a debitului de bioxid de carbon 70% la baza reactorului.

Ansamblul celor cinci circuite, deschise, grefate pe reactorul de carbonatare constituie un sistem complex, multivariabil, în care mărimile de ieșire sînt:

— temperatura carbonatului de sodiu în soluție, extras;

— debitul extras de carbonat de sodiu în soluție;

— nivelul saramurii amoniacale precarbonatate în carbonator;

— debitul de bioxid de carbon la mijlocul carbonatorului;

— debitul de bioxid de carbon la baza carbonatorului.

Ca mărimi de intrare în sistem se consideră acțiunile de comandă asupra procesului tehnologic pentru cele cinci mărimi de ieșire, care pot fi schimbate de la caz la caz. Se menționează că alegerea acțiunilor de comandă drept mărimi de intrare în sistem, nu este o condiție restrictivă.

Se pot considera, de exemplu, ca mărimi de intrare în sistem variațiile de sarcină pe circuitele considerate, dar pentru a trata problema complet, pentru cazul general, va trebui să se ia, ca mărimi de intrare, suma efectelor cauzate de variațiile mărimilor de comandă, ca urmare a modificării valorilor de referință, peste care se suprapun variațiile de sarcină ale circuitului propriu și ale circuitelor cu care există legături de interdependență.

În principiu, o schemă de calcul reprezentînd unul dintre circuitele procesului, defalcat din sistemul multivariabil considerat împreună cu toate legăturile de interdependență este prezentat în figura 2.

Toate mărimile de intrare/ieșire și intermediare din sistem sînt notate în figura 2 ca fiind funcții de timp, urmînd ca rezultatele obținute pe acest circuit să fie extrapolate pe ansamblul sistemului în variabila complexă s, respectiv în transformata Laplace.

Așa cum se poate observa din figura 2, din motive de simplificare a schemei, elementele de execuție au fost incluse în procesul P_{11}, după cum calea de reacție s-a ales unitară, deși pe acesta se află elementul de transmitere a valorii momentane a variabilei controlate $x_{e_{11}}(t)$. Această simplificare are un suport de ordin tehnic, care constă în aceea că timpii de răspuns ai elementelor discutate sînt neglijabili în raport cu timpul de răspuns al procesului, și în acest caz rezultatele nu sînt afectate de această simplificare.

— Dacă se consideră (fig. 2) procesul P_{11}, caracterizat de o singură intrare $x_{i_1}(t)$ și o ieșire $x_{e_1}(t)$, atunci pentru relația de legătură între intrare și ieșire — pe așa-zisa cale directă — se poate scrie:

$$a_{(n)_1} \frac{\mathrm{d}x^n_{e_1}(t)}{\mathrm{d}t^n} + a_{(n-1)_1} \frac{\mathrm{d}x^{n-1}_{e_1}(t)}{\mathrm{d}t^{n-1}} + \ldots + a_{(1)_1} \frac{\mathrm{d}x_{e_1}(t)}{\mathrm{d}t}$$

$$a_{(0)_1} x_{e_1}(t) = b_{(m)_1} \frac{\mathrm{d}x^m_{i_1}(t)}{\mathrm{d}t^m} + b_{(m-1)_1} \frac{\mathrm{d}x^{m-1}_{i_1}(t)}{\mathrm{d}t^{m-1}} + \ldots + +$$

$$b_{(1)_1} \frac{\mathrm{d}x_{i_1}(t)}{\mathrm{d}t} + b_{(0)_1} x_i(t); n > m \qquad (1)$$

Indicele „1" din afara parantezei coeficienților este atribuit numărului de circuit — proces — descris de ecuațiile respective.

Considerînd cazul răspunsului normal al circuitului respectiv și aplicînd transformata Laplace expresiei respective se obține:

$$X_{e_1}(s)\,[a_{(n)_1}\,s^n + a_{(n-1)_1}\,s^{n-1} + \ldots a_{(1)_1}\,s + a_{(0)_1}] = b_{(0)_1}\,X_{i_1}(s) \tag{2}$$

de unde rezultă:

$$\frac{X_{e_1}(s)}{X_{i_1}(s)} = P_{11}(s), \tag{3}$$

în care s-a notat cu $P_{11}(s)$ funcția de transfer a procesului P_{11} considerat complet decuplat de celelalte circuite.

În mod analog se obțin funcțiile de transfer ale legăturilor de interdependență dintre diferitele circuite ale sistemului considerat, notate cu $P_{ij}(s)$, precum și ale elementelor care determină forma și nivelul în timp al perturbațiilor aleatoare denumite și zgomote și notate cu $P_{zi}(s)$.

Referindu-ne din nou la figura 2, se observă că transformata Laplace a mărimii de ieșire $Xe_{11}(s)$, corespunzătoare circuitului Y_{11}, conform principiului superpoziției este:

$$X_{e_{11}}(s) = X_{e_1}(s) + Z_{11}(s) + X_{e_{12}}(s) + X_{e_{13}}(s) + X_{e_{14}}(s) + X_{e_{15}}(s) \tag{4}$$

în care:

$$X_{e_1}(s) = X_{i_1}(s)\,P_{11}(s)$$

$$Z_{11}(s) = Z_1(s)\,P_{z_1}(s)$$

$$X_{e_{12}}(s) = X_{i_2}(s)\,P_{12}(s)$$

$$X_{e_{13}}(s) = X_{i_3}(s)\,P_{13}(s)$$

$$X_{e_{14}}(s) = X_{i_4}(s)\,P_{14}(s)$$

$$X_{e_{15}}(s) = X_{i_5}(s)\,P_{15}(s)$$

Însumînd relațiile se obține:

$$X_{e_{11}}(s) = X_{i_1}(s)\,P_{11}(s) + Z_1(s)\,P_{z_1}(s) + \sum_{\substack{i=1 \\ j=2\div5}} X_{ij}(s)\,P_{ij}(s) \tag{5}$$

Revenind la circuitul Y_{11} și considerîndu-l de data aceasta cu legătura inversă — reacție-închisă prin intermediul regulatorului R_{11} și observînd că:

$$L\,[e_1(t)] = E_1(s)$$

în care:

$$E_1(s) = X_{i_{11}}(s) - X_{e_{11}}(s)$$

și respectiv:

$$X_{i_2}(s) = R_{11}(s)\;E_1(s) \tag{6}$$

rezultă prin substituție:

$$X_{i_1}(s) = R_{11}(s)\,[X_{i_{11}}(s) - X_{e_{11}}(s)] \tag{7}$$

care introdusă în relația (5) duce la expresia:

$$X_{e_{11}}(s) = R_{11}(s)P_{11}(s)\,[X_{i_{11}}(s) - X_{e_{11}}(s)] + Z_1(s)\,P_{z_1}(s) + \sum_{\substack{i=1 \\ j=2\div5}} X_{ij}(s)\,P_{ij}(s) \tag{8}$$

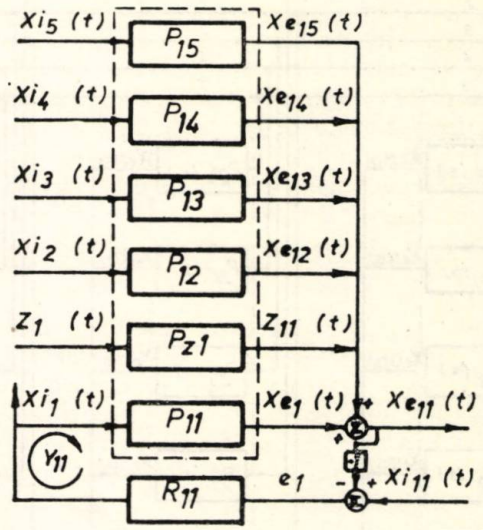


Fig. 2. Schema de calcul al circuitului Y_{11} de reglare a temperaturii pe carbonator:

$x_{e_1}(t)$ — mărimea de ieșire a procesului P_{11};
$xe_{11}(t)$ — mărimea de ieșire a circuitului Y_{11};
P_{11} — partea de proces supusă reglării de către regulatorul R_{11};
$P_{ij}(j = 1...5)$ $(i = 1...5)$ $i \neq j$ — legăturile de interdependență între circuitele j și i;
$Z_i(t)$ — variații de sarcină în circuitul (i) sau/și alte zgomote aleatoare;
R_{11} — regulatorul părții de proces P_{11};
$x_{i_{11}}(t)$ — valoarea prescrisă a variabilei controlate în circuitul Y_{11};
$x_{i_1}(t)$ — acțiunea de comandă asupra procesului P_{11} din circuitul Y_{11};
$e_1(t)$ — semnalul de eroare al circuitului Y_{11};

După separarea variabilelor în (8) se obține, (9) respectiv (10):

$$X_{e_{11}}(s)\,[1 + R_{11}(s)\;P_{11}(s)] = R_{11}(s)\;P_{11}(s)\cdot X_{i_{11}}(s) + Z_1(s)\;P_{z_1}(s) + \sum_{\substack{i=1 \\ j=2\div5}} X_{ij}(s)\,P_{ij}(s) \tag{9}$$

din care:

$$X_{e_{11}}(s) = \frac{R_{11}(s)\,P_{11}(s)}{1 + P_{11}(s)\,R_{11}(s)}\,X_{i_{11}}(s) + \frac{P_{z_1}(s)}{1 + P_{11}(s)\,R_{11}(s)}\,Z_1(s) + \frac{\sum\limits_{\substack{j=2\div5 \\ i=1}} X_{ij}(s)\,P_{ij}(s)}{1 + P_{11}(s)\,R_{11}(s)} \tag{10}$$

Analizînd expresia (10), rezultă că în cadrul mărimii de ieșire a circuitului (ii) se vor regăsi cele trei componente fundamentale produse, după cum urmează:

$\dfrac{P_{11}(s)\,R_{11}(s)}{1 + P_{11}(s)\,R_{11}(s)}\,X_{i_{11}}(s) = A_{11}(s)\,X_{i_{11}}(s)$ — din excitația pe propria intrare:

$\dfrac{P_{z_1}(s)}{1 + P_{11}(s)\,R_{11}(s)}\,Z_1(s) = B_{11}(s)\,Z_1(s)$ — din perturbații în propriul circuit:

$$\frac{\sum\limits_{\substack{i=1 \\ j=2\div5}} X_{ij}(s)\,P_{ij}(s)}{1 + P_{11}(s)\,R_{11}(s)} = \sum_{\substack{j=2\div5 \\ i=1}} C_{1j}(s)X_{ij}(s)$$

din influența interdependentelor dintre circuitele ij.

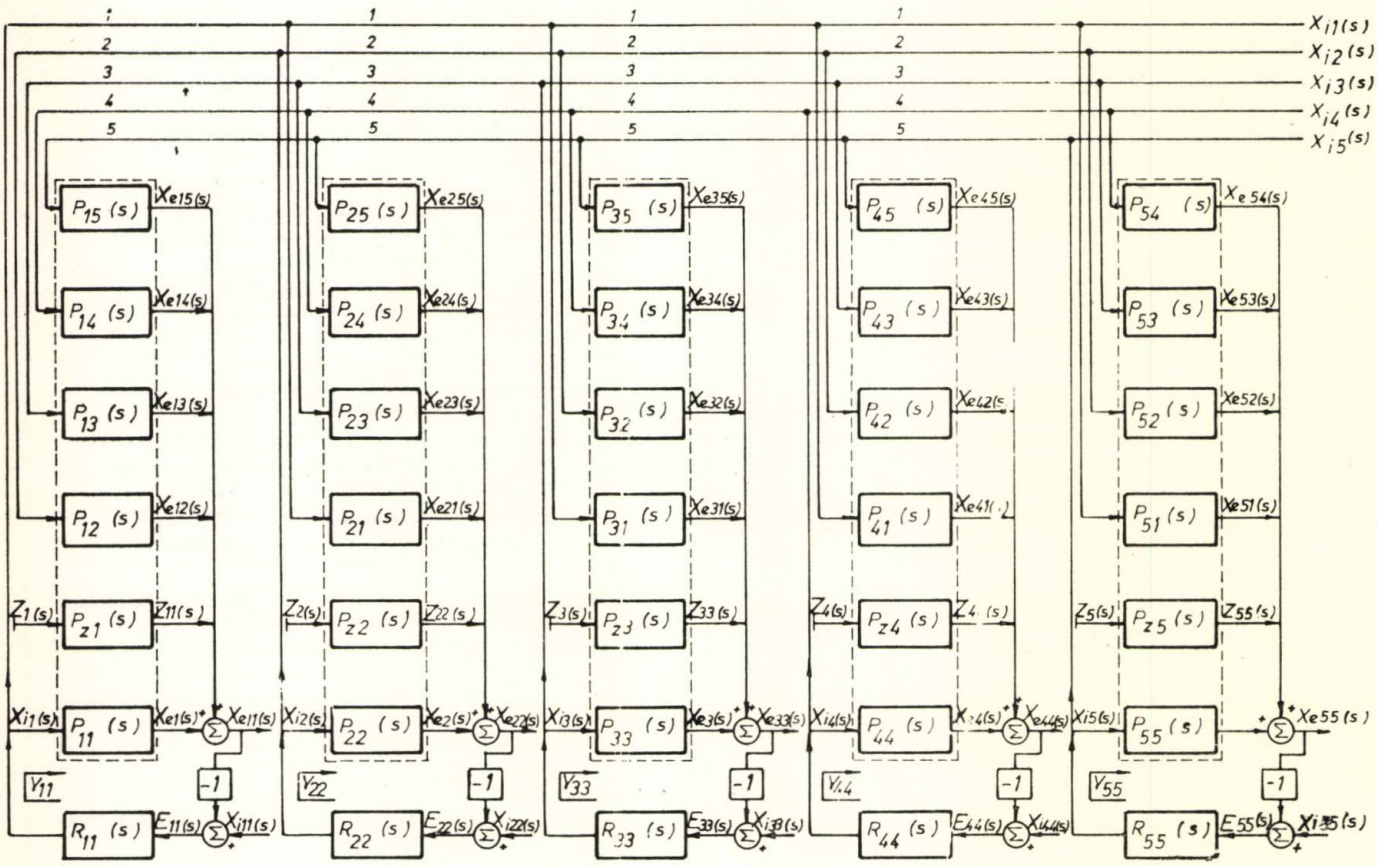


Fig. 3. Modelul structural al procesului de carbonatare considerat sistem complex-multivariabil interdependent

Ţinînd seama de ultimele notaţii introduse, rezultă că modelul matematic al sistemului considerat, sub formă matricială, în spaţiul variabilei complexe s, poate fi pus sub forma:

$$[X_{ejj}(s)] = [A_{jj}(s)]\,[X_{ijj}(s)]^T + [B_{jj}(s)]\,[Z_j(s)]^T + \\ + [C_{kj}(s)]\,[X_{ij}(s)] \qquad (11)$$

în care:

$[X_{ejj}(s)]$ este matricea transformatelor Laplace ale ieşirilor circuitelor jj;

$[A_{jj}(s)]$ — matricea funcţiilor de transfer proprii circuitelor jj;

$[X_{ijj}(s_l)]^T$ — matricea transpusă a transformatelor Laplace ale mărimilor de referinţă;

$[B_{jj}(s)]$ — matricea funcţiilor de transfer pe canalele de perturbaţii ale circuitelor jj;

$[Z_j(s)]^T$ — matricea transpusă a transformatelor Laplace ale semnalelor perturbatoare;

$[C_{kj}(s)]$ — matricea funcţiilor de transfer pe canalele de interdependenţă între circuite;

$[X_{ij}(s)]$ — matricea transformatelor Laplace ale mărimilor de comandă ale circuitelor jj.

Cu aceste precizări, într-o scriere dezvoltată se obţine pentru sistemul considerat:

$$\begin{bmatrix} X_{e_{11}}(s) \\ X_{e_{22}}(s) \\ X_{e_{33}}(s) \\ X_{e_{44}}(s) \\ X_{e_{55}}(s) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11}(s) \\ A_{22}(s) \\ A_{33}(s) \\ A_{44}(s) \\ A_{55}(s) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_{i_{11}}(s) \\ X_{i_{22}}(s) \\ X_{i_{33}}(s) \\ X_{i_{44}}(s) \\ X_{i_{55}}(s) \end{bmatrix}^T + \begin{bmatrix} B_{11}(s) \\ B_{22}(s) \\ B_{33}(s) \\ B_{44}(s) \\ B_{55}(s) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Z_1(s) \\ Z_2(s) \\ Z_3(s) \\ Z_4(s) \\ Z_5(s) \end{bmatrix}^T +$$

$$+ \begin{bmatrix} 0 & C_{12}(s) & C_{13}(s) & C_{14}(s) & C_{15}(s) \\ C_{21}(s) & 0 & C_{23}(s) & C_{24}(s) & C_{25}(s) \\ C_{31}(s) & C_{32}(s) & 0 & C_{34}(s) & C_{35}(s) \\ C_{41}(s) & C_{42}(s) & C_{43}(s) & 0 & C_{45}(s) \\ C_{51}(s) & C_{52}(s) & C_{53}(s) & C_{54}(s) & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_{i_1}(s) \\ X_{i_2}(s) \\ X_{i_3}(s) \\ X_{i_4}(s) \\ X_{i_5}(s) \end{bmatrix} \qquad (12)$$

Acestui model matematic îi corespunde sistemul structural interdependent al procesului de carbonatare care are loc în carbonator şi care s-a reprezentat în figura 3.

Forma (12) corespunde cazului general, celelalte forme mai simple fiind cazuri particulare ale acestuia.

Aşa, de exemplu, dacă sistemul este complet lipsit de perturbaţii, $[B_{jj}(s)]$ este o matrice nulă.

Dacă se admite că circuitele (jj) sînt în totalitate decuplate, atunci $[C_{kj}(s)]$ este o matrice nulă, astfel că modelul se simplifică mult.

În practică, de regulă, nici una din matricele $[A_{jj}(s)]$, $[B_{jj}(s)]$ sau $[C_{kj}(s)]$ nu sînt nule; adesea, însă, ultimele două au unele elemente nule, după cum se va vedea în cele ce urmează.

Consecinţele neglijării acţiunilor complexe şi simultane ale celor trei categorii de efecte, adică a tratării unui sistem complex-multivariabil ca atare şi nu considerînd circuitele decuplate în mod arbitrar, sînt nedorite, atunci cînd este vorba de alegerea dispozitivelor de reglare şi de acordarea optimală a acestora.

Din acest punct de vedere, considerăm că nu este lipsită de interes discutarea chiar şi sumară a stabili-

tăţii unui asemenea sistem, dat fiind că dispunem de modelul său matematic.

Desigur, pentru aceasta ar trebui să se plece de la ecuaţia caracteristică a sistemului multivariabil considerat. Dar obţinerea acestei ecuaţii pentru un sistem cu cinci intrări şi cinci ieşiri, chiar şi în cazul cunoaşterii modelului matematic, acuză un volum enorm de calcule algebrice. De aceea, ne vom limita la un sistem cu două intrări şi cu două ieşiri cu cuplaj şi lipsit de zgomote, concluziile fiind apoi extrapolate la sistemul descris.

Acest sistem simplificat rezultă din (11) astfel:

$$X_{e_{11}}(s) = \frac{P_{11}(s)\,R_{11}(s)}{1 + P_{11}(s)\,R_{11}(s)}\,X_{i_{11}}(s) + \frac{P_{12}(s)}{1 + P_{11}(s)\,R_{11}-(s)}\,X_{i_2}(s) \qquad (12)$$

$$X_{e_{22}}(s) = \frac{P_{22}(s)\,R_{22}(s)}{1 + P_{22}(s)\,R_{22}(s)}\,X_{i_{22}}(s) + \frac{P_{21}(s)}{1 + P_{22}(s)\,R_{22}(s)}\,X_{i_1}(s)$$

sau:

$$X_{e_{11}}(s) = A_{11}(s)\,X_{i_{11}}(s) + C_{12}(s)\,X_{i_2}(s)$$
$$X_{e_{22}}(s) = A_{22}(s)\,X_{i_{22}}(s) + C_{21}(s)\,X_{i_1}(s) \qquad (13)$$

Dacă ţinem seama de relaţia (8):

$$X_{i_1}(s) = R_{11}(s)\,X_{i_{11}}(s) - X_{e_{11}}(s)$$

şi, respectiv:

$$X_{i_2}(s) = R_{22}(s)\,X_{i_{22}}(s) - X_{e_{22}}(s)$$

după substituţia (13) în urma unor calcule se obţine:

$$X_{e_{11}}(s) = \frac{A_{11}(s) - C_{21}(s)\,R_{22}(s)\,C_{12}(s)\,R_{11}(s)}{1 - C_{12}(s)\,R_{11}(s)\,C_{21}(s)\,R_{22}(s)}\,X_{i_{11}}(s) + \frac{C_{12}(s)\,R_{11}(s) - C_{12}(s)\,R_1(s)\,A_{22}(s)}{1 - C_{12}(s)\,R_{11}(s)\,C_{21}(s)\,R_{22}(s)}\,X_{i_{22}}(s) \qquad (14)$$

$$X_{e_{22}}(s) = \frac{A_{22}(s) - C_{12}(s)\,R_{22}(s)\,C_{21}(s)\,R_{11}(s)}{1 - C_{12}(s)\,R_{11}(s)\,C_{21}(s)\,R_{22}(s)}\,X_{i_{22}}(s) + \frac{C_{21}(s)\,R_{22}(s) - C_{12}(s)\,R_{22}(s)\,A_{11}(a)}{1 - C_{21}(s)\,R_{22}(s)\,C_{12}(s)\,R_{11}(s)}\,X_{i_{11}}(s) \qquad (15)$$

în care, dacă se înlocuiesc termenii $A_{11}(s)$, $A_{22}(s)$, $C_{12}(s)$ şi $C_{22}(s)$ cu valorile lor, se obţine:

$$X_{e_{11}}(s) = K_{11}(s)\,X_{i_{11}}(s) + K_{12}(s)\,X_{i_{22}}(s)$$
$$X_{e_{22}}(s) = K_{22}(s)\,X_{i_{22}}(s) + K_{21}(s)\,X_{i_{11}}(s) \qquad (16)$$

în care s-a notat:

$$K_{11} = \frac{A_{11}(s) - C_{21}(s)\,R_{22}(s)\,C_{12}(s)\,R_{11}(s)}{1 - C_{12}(s)\,R_{11}(s)\,C_{21}(s)\,R_{22}(s)}$$

$$K_{22} = \frac{A_{22}(s) - C_{12}(s)\,R_{22}(s)\,C_{21}(s)\,R_{11}(s)}{1 - C_{12}(s)\,R_{11}(s)\,C_{21}(s)\,R_{22}(s)}$$

$$K_{12} = \frac{C_{12}(s)\,R_{11}(s) - C_{12}(s)\,R_{11}(s)\,A_{22}}{1 - C_{12}(s)\,R_{11}(s)\,C_{21}(s)\,R_{22}(s)}$$

$$K_{21} = \frac{C_{21}(s)\,R_{22}(s) - C_{12}(s)\,R_{22}(s)\,A_{11}(s)}{1 - C_{21}(s)\,R_{22}(s)\,C_{12}(s)\,R_{11}(s)}$$

Din ultima expresie a transformatelor Laplace ale mărimilor de ieşire se constată că, modificînd oricare din variabilele de referinţă ale celor două circuite, vor fi afectate ambele variabile de ieşire ale sistemului.

Stabilitatea sistemului depinde atît de natura funcţiilor de transfer ale celor două procese, cît şi ale celor două funcţii de transfer ale regulatoarelor $R_{11}(s)$ şi $R_{22}(s)$, ecuaţia caracteristică a acestuia fiind, aşa după cum se poate deduce din (16):

$$1 + P_{11}(s)\,R_{11}(s) + P_{22}(s)\,R_{22}(s) + R_{11}(s)\,R_{22}(s)\,[P_{11}(s)\,P_{22}(s) - P_{21}(s)\,P_{12}(s)] = 0 \qquad (17)$$

Este evident că ecuaţia caracteristică pentru cazul sistemului care descrie procesul cu cinci variabile interdependente va fi mult mai complicată, dar în orice caz atunci cînd este vorba de automatizarea complexă a unui proces, aceasta trebuie cunoscută şi rezolvată în vederea evitării unor surprize nedorite în ceea ce priveşte stabilitatea procesului.

Rezultatele obţinute în (16), pentru cazul considerat cu două intrări şi două ieşiri, pot fi uşor extrapolate la sistemul compus din cinci circuite cuplate, cu cinci intrări şi cinci ieşiri.

În acest caz, locul matricilor $[A_{jj}(s)]\,[X_{ij}(s)]^T$ va fi luat de matricile $[K_{jj}(s)]\,[X_{ij}(s)]^T$, iar al matricilor $[C_{kj}(s)]\,[X_{ij}(s)]$, de matricile $[K_{ij}(s)]\,[X_{ijj}(s)]$, dispunînd astfel de modelul matematic al coloanei, în care perturbaţiile sînt aplicate numai prin intermediul valorilor de referinţă ale regulatoarelor R_{jj}.

Bibliografie

1. Calistru, C. şi Leonte, C., Tehnologia substanţelor anorganice Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1972.
2. Rant, Z., Die erzeugung von soda nach dem solvay verfahren vaselin maslevo sarajevo, Ed. Tuzla, R.S.F. Jugoslavia, 1968.
3. Bănăţeanu, I., Dumitriu, N., Tehnologia produselor sodice Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1960.
4. Gheorghiu, V., Automatizarea uzinei de sodă din Shiraz Proiect editat în 1970, Bucureşti, IPRAN.
5. Isermann, R., Experimentelle analyse der dynamik von regelsystem-identifikation. I. Hochschultaschenbücher, Mannheim, 1971.
6. Penescu, C., Sisteme, Ed. tehnică, Bucureşti, 1975.
7. Chaussard, R., Rational adjustment of the controls of thermal power station. IFAC-3rd Congres session 21-paper 21 a power systems.
8. Curievici, I., Automatizări în industria chimică, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1966.
9. Călin, S., şi Belea, C., Sisteme automate adaptive şi optimale, Ed. tehnică, Bucureşti, 1971.
10. Penescu, C., Ionescu, G., Tertisco, M., Ceanga, E. Identificarea experimentală a proceselor automatizate., Ed. tehnică, 1971.
11. Kopelovici, A. P. Sisteme de reglare automată, Ed. tehnică, 1963
12. Papadache, I., Automatizarea aplicată, Ed. tehnică, 1971.
13. Tertisco, M., ş.a. Identificarea proceselor în flux continuu îndrumar de laborator. Ed. Institutului politehnic, Bucureşti.
14. Stoica, P., Identificarea proceselor automatizate cu sisteme de probă, comunicare la Sesiunea de comunicări ale academiei R.S.R., 1975.
15. Henryk Gorecki., Analiza şi sinteza sistemelor de reglare cu întîrziere. Moscova, Maşinostroienice, 1974.
16. Gheorghiu, V., Modelarea proceselor din industria chimică pe calculatoarele analogice., Referat pentru doctorat, Institutul politehnic Iaşi, 1974.
17. Papadache, I., Asupra determinării optime a parametrilor unu regulator PID, Automatica şi Electronica nr. 5, 1963.
18. Dumitrache, I., Limbajul de simulare SIMSID, Ed. Institutului politehnic, Bucureşti, 1974.

Continuare în nr. 3/1977

▲ ▲ ▲ ▲

SAVA PORNEALĂ

Instalaţii frigorifice prin absorbţie în două trepte, cu două medii răcite

D.C. 621.575

This paper analyses three types of refrigerating plants with absorption in two stages and two cooled mediums.
From a thermodynamic and economic viewpoint, the refrigerating plant with absorbtion through compensation with a poor solution imposes itself on the refrigerating plant with a rich solution and on the refrigerating installations with absorbtion with two rectifications.

Industria chimică reprezintă în ţara noastră cel mai mare consumator de frig, la temperaturi variind în limite foarte largi. Pentru obţinerea temperaturilor scăzute, pînă la —50°C, în industria chimică se utilizează foarte mult instalaţiile frigorifice prin absorbţie, care consumă abur sau gaze calde rezultate din diferite procese tehnologice [1—5].

În această lucrare se face o analiză comparativă a trei tipuri de instalaţii frigorifice prin absorbţie (i.f.a.), (fig. 1), şi anume: cu compensare cu soluţie bogată (tip I); cu compensare cu soluţie săracă (tip II); cu rectificarea vaporilor din ambele trepte pînă la aceeaşi concentraţie şi fără compensare între trepte (tip III).

Se consideră că cele trei tipuri de instalaţii funcţionează în aceleaşi condiţii: aceleaşi temperaturi de vaporizare t_{oI}, t_{oII}, aceeaşi temperatură de condensare t_K, aceeaşi temperatură a agentului de încălzire t_g, aceeaşi temperatură maximă a soluţiei în fierbător t_{FM} şi, de asemenea, aceleaşi capacităţi frigorifice Q_{oI} şi Q_{oII}. Studiul se face pentru soluţia hidroamoniacală. Se va lucra cu mărimi specifice, toate raportate la 1 kg agent care circulă prin vaporizatorul V_I la temperatura t_{oI}. În figura 2 sînt reprezentate, în diagrama h—ξ, principalele stări caracteristice notate pe figura 1.

1. Analiza celor trei tipuri de instalaţii

În figurile 3, 4, 5, se prezintă, conform [6], schemele simplificate ale instalaţiilor de tip I, II şi III.

Numărul maxim de ecuaţii distincte se stabileşte cu relaţia [6]:

$$n_t = l_1 + 2l_2 + 3l_3 + \ldots kl_k - k + n_e + s \qquad (1)$$

unde:

l_1, l_2, $l_3 \cdots l_k$ reprezintă numărul nodurilor de ordinul 1, 2, 3, $\cdots k$;

k — numărul componenţilor;

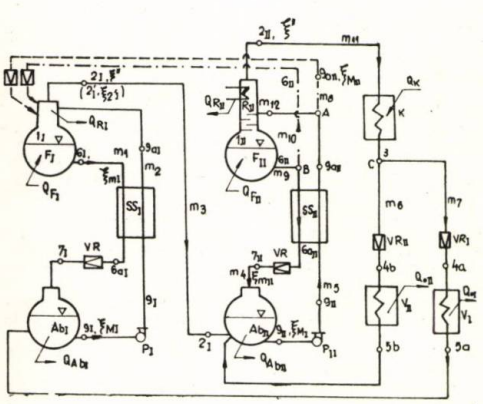


Fig. 1:
— — — — — — Există numai la instalaţia de tip I.
— · — · — · — Există numai la instalaţia de tip II.
Q_{R_1} există numai la instalaţia de tip III cînd:
$2'_I \rightarrow {}^2I$ şi $\xi_{2'_I} \rightarrow \xi''$

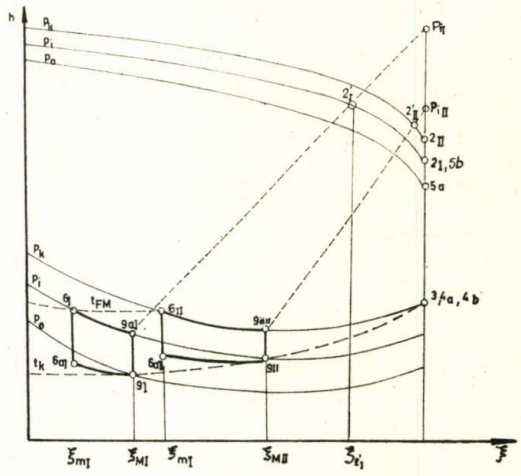


Fig. 2.

Tabelul 1

Timpul instalației	K	n	n'	l_1	l_2	n_e	s	n_t
I	2	6 (GV$_I$; GV$_{II}$; Ab$_I$ Ab$_{II}$ A și C)	6 (GV$_I$; GV$_{II}$; Ab$_I$ Ab$_{II}$ A și C)	2 (A și C)	4 (GV$_I$; GV$_{II}$; Ab$_I$ Ab$_{II}$)	4 (GV$_I$; GV$_{II}$; Ab$_I$ Ab$_{II}$)	5 (V$_I$; V$_{II}$ K; SS$_I$; SS$_{II}$)	17
II	2	6 (GV$_I$; GV$_{II}$; Ab$_I$; Ab$_{II}$; B și C)	6 (GV$_I$; GV$_{II}$; Ab$_I$; Ab$_{II}$ B și C)	2 (B și C)	4 (GV$_I$; GV$_{II}$ Ab$_I$; Ab$_{II}$)	4 (GV$_I$ GV$_{II}$; Ab$_I$ Ab$_{II}$)	5 (V$_I$; V$_{II}$ K; SS$_I$; SS$_{II}$)	17
III	2	5 (GV$_I$; GV$_{II}$ Ab$_I$; Ab$_{II}$; C)	4 (GV$_I$ GV$_{II}$; Ab$_{II}$; C)	1 (C)	3 (GV$_I$ GV$_{II}$; Ab$_{II}$)	4 (GV$_I$; GV$_{II}$; Ab$_I$; Ab$_{II}$)	5 (V$_I$; V$_{II}$ K; SS$_I$; SS$_{II}$)	14

$n' = l_1 + l_2 + l_3 + \cdots l_k$ — numărul nodurilor distincte;

n_e — numărul nodurilor pe care se scrie ecuația de bilanț energetic;

s — numărul mașinilor și aparatelor schimbătoare de căldură prin suprafață;

n — numărul total de noduri ($n \geqslant n'$).

S-a considerat ansamblul format din fierbător, coloană de rectificare și condensator de reflux ca un singur nod „*GV*" (generatorul de vapori) și, de asemenea, s-a neglijat creșterea entalpiei soluției în pompe. În aceste condiții, elementele de calcul sînt cele prezentate în tabelul 1, notațiile din paranteză corespunzînd figurii 1.

Mărimile referitoare la instalațiile de tip I, II și III se vor nota cu indicii prim, secund și, respectiv, *terț*, iar mărimile care au aceeași valoare la cele trei instalații se vor nota fără indice.

Se notează $a = Q_{0I} / Q_{0II}$ și se consideră ca parametru. Din ecuațiile de bilanț de materiale, rezultă o serie de mărimi comune celor trei instalații:

$$\alpha = \frac{m_6}{m_7} = a\frac{h_{5a} - h_3}{h_{5b} - h_3}\ ;\ \varepsilon = \frac{m_{11}}{m_7} = \alpha + 1; \beta = \frac{m_2}{m_7} = \frac{1 - \xi_{mI}}{\xi_{MI} - \xi_{mI}}\ ;$$

$$\gamma = \frac{m_1}{m_7} = \beta - 1; \delta = \frac{m_9}{m_7} = \varepsilon\frac{1 - \xi_{MII}}{\xi_{MII} - \xi_{mII}}\ ;\ \omega = \frac{m_{12}}{m_7} = \delta + \varepsilon \qquad (2)$$

Rapoartele debitelor care diferă la cele trei instalații sînt:

a) la i.f.a. de tip I:

$$r = \frac{m_8}{m_7} = \frac{1 - \xi'_{2I}}{\xi'_{2I} - \xi_{MII}}\ ;\ q = \frac{m_3}{m_7} = r + 1;$$

$$u = \frac{m_5}{m_7} = \omega + r; \qquad (3)$$

b) la i.f.a. de tip II:

$$v = \frac{m_{10}}{m_7} = \frac{1 - \xi'_{2I}}{\xi'_{2I} - \xi_{mII}}\ ;\ z = \frac{m_3}{m_6} = v + 1;\ t = \frac{m_4}{m_6} = \delta - v; \qquad (4)$$

c) la i.f.a. de tip III nu apar rapoarte în plus față de cele indicate în relațiile (2).

Sarcinile termice specifice ale unor aparate au aceeași valoare în cazul celor trei instalații, ceea ce rezultă din bilanțul termic pe aparate și ținînd seamă de relațiile (2), (3) și (4):

$$q_{OI} = h_{5a} - h_3 \qquad (5)$$

$$q_{0II} = \alpha\,(h_{5b} - h_3) \qquad (6)$$

$$q_k = \varepsilon\,(h_{2II} - h_3) \qquad (7)$$

$$q_{GVII} = \varepsilon\,(h_{2II} - h_{6II}) + \omega\,(h_{6II} - h_{9aII}) \qquad (8)$$

$$q_{RII} = \varepsilon\,(h_{PII} - h_{2II}) \qquad (9)$$

$$q_{FII} = q_{GVII} + q_{RII} = \varepsilon\,(h_{PII} - h_{6II}) + \omega\,(h_{6II} - h_{9aII}) \qquad (10)$$

$$q_{AbI} = h_{5a} - h_{6I} + \beta\,(h_{6I} - h_{9aI}) \qquad (11)$$

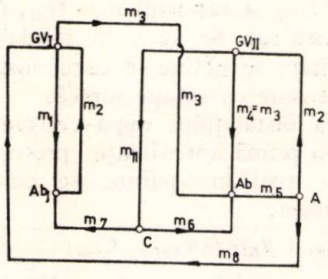


Fig. 3.

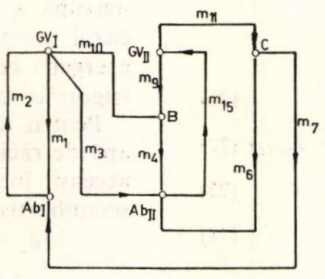


Fig. 4.

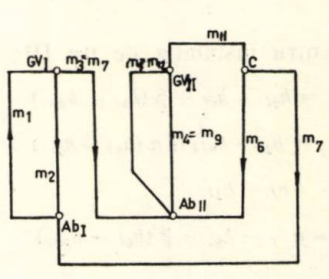


Fig. 5.

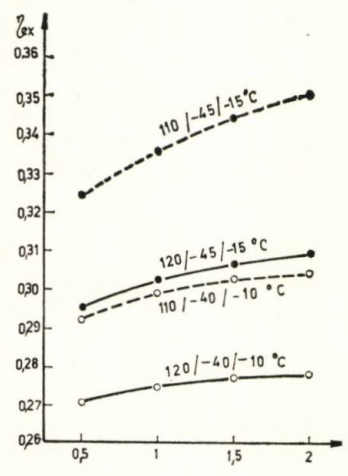


Fig. 6.

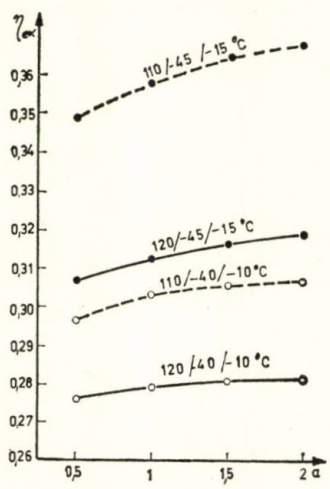


Fig. 7.

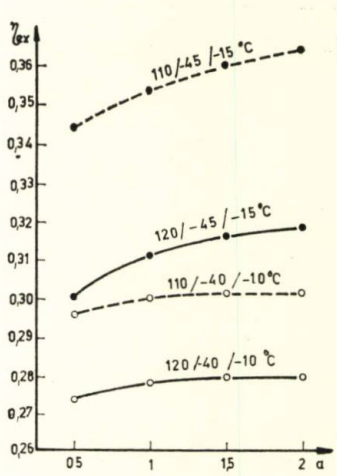


Fig. 8.

Din ecuaţia de bilanţ termic pe aparatul SS_I, rezultă entalpia în starea 6_{aI}, aceeaşi în cazul celor trei tipuri de instalaţii:

$$h_{6aI} = h_{6I} - \frac{\beta}{\gamma}(h_{9aI} - h_{9I}) \tag{12}$$

Mărimile specifice diferite la cele trei instalaţii sînt:

a) pentru instalaţia de tip I:

$$q'_{GvI} = q'_{FI} = h'_{2I} - h_{6I} + r(h'_{2I} - h'_{9aII}) + \beta \cdot (h_{6I} - h_{9aI}) \tag{13}$$

$$q'_{AbII} = h'_{2I} - h_{6II} + \alpha(h_{5b} - h_{6II}) + \omega(h_{6II} - h_{9aII}) + r(h'_{2I} - h_{9aII}) \tag{14}$$

$$q'_{RI} = 0 \tag{15}$$

Entalpia h'_{6aII} se determină cu relaţia:

$$h'_{6aII} = h_{6II} - \frac{\omega}{\delta}(h_{9aII} - h_{9II}); \tag{16}$$

b) pentru instalaţia de tip II:

$$q''_{GvI} = q''_{FI} = h'_{2I} - h_{6I} + \beta(h_{6I} - h_{9aI}) + \nu(h'_{2I} - h_{6II}) \tag{17}$$

$$q''_{AbII} = \alpha(h_{5b} - h_{6II}) + (h'_{2I} - h_{6II})(\nu + 1) + \omega(h_{6II} - h_{9aII}) \tag{18}$$

$$q''_{RI} = 0 \tag{19}$$

$$h''_{6aII} = h_{6II} - \frac{\omega}{t}(h_{9aII} - h_{9II}); \tag{20}$$

c) pentru instalaţia de tip III:

$$q'''_{GvI} = h_{2I} - h_{6I} + \beta(h_{6I} - h_{9aI}) \tag{21}$$

$$q'''_{AbII} = h_{2I} - h_{6II} + \alpha(h_{5b} - h_{6II}) + \omega(h_{6II} - h_{9aII}) \tag{22}$$

$$q'''_{RI} = h_{PI} - h_{2I} \tag{23}$$

$$q'''_{FI} = h_{PI} - h_{6I} + \beta(h_{6I} - h_{9aI}) \tag{24}$$

$$h'''_{6aII} = h_{6II} - \frac{\omega}{\delta}(h_{9aII} - h_{9II}) \tag{25}$$

2. Analiza comparativă a instalaţiilor

Instalaţiile se compară între ele atît din punct de vedere termodinamic, pe baza randamentului exergetic, cît şi din unele considerente de ordin economic privind consumul de abur de încălzire, de apă de răcire, de energie electrică, gabaritul şi complexitatea instalaţiei. Randamentul exergetic al instalaţiilor se calculează cu relaţia:

$$\eta_{ex} = \frac{(\eta_{c1} + a\eta_{c2}) \cdot q_{0I}}{\eta_{FI} \cdot q_{FI} + \eta_{FII} \cdot q_{FII}} \tag{26}$$

unde q_{0I}, q_{FI}, q_{FII} reprezintă sarcinile termice specifice pentru VI, F_I, F_{II}.

iar:

$$\eta_{c1} = \frac{T_a - T_{0I}}{T_{0I}}; \eta_{c2} = \frac{T_a - T_{0II}}{T_{0II}}; \eta_{FI} = \frac{T_{FmI} - T_a}{T_{FmI}};$$

$$\eta_{FII} = \frac{T_{FmII} - T_a}{T_{FmII}}$$

iar: $T_{FmI} = \frac{T_{9aI} + T_{6I}}{2}$; $T_{FmII} = \frac{T_{9aII} + T_{6II}}{2}$ (27)

Mărimile η_{c1}, η_{c2}, q_{0I}, η_{FI}, η_{FII}, a, q_{FII} sînt aceleaşi la cele trei tipuri de instalaţii.

Deoarece $\nu < r$ şi $h_{6II} > h_{9aII}$, din ecuaţiile (13) şi (17), rezultă că $q'_{FI} > q''_{FI}$ şi, deci, $\eta'_{ex} < \eta''_{ex}$.

În cazul i.f.a. de tip II şi tip III $q''_{FI} \neq q'''_{FI}$ şi, deci, $\eta''_{ex} \neq \eta'''_{ex}$, dar nu se poate preciza analitic la care dintre cele două instalaţii randamentul exergetic este mai mare. În figurile 6, 7, 8 se reprezintă dependenţa randamentului exergetic în funcţie de temperaturile de vaporizare t_{0I}, t_{0II}, temperatura maximă a soluţiei t_{FM} şi raportul $a = Q_{0II}/Q_{0I}$ în cazul celor trei instalaţii. Se vede că randamentul exergetic cel mai mare se obţine în cazul instalaţiei frigorifice cu compensare cu soluţie săracă.

Pentru aprecierea instalaţiilor după consumul de apă de răcire, într-o primă aproximaţie, presupunînd aceeaşi încălzire a apei în aparate, se consideră semnificativă mărimea:

$$q_e = q_k + q_{RI} + q_{RII} + q_{AbI} + q_{AbII} \tag{28}$$

deoarece în acest caz sarcina termică totală a aparatelor răcite este egală cu $Q_e = m_7 \cdot q_e$ şi, deci, în

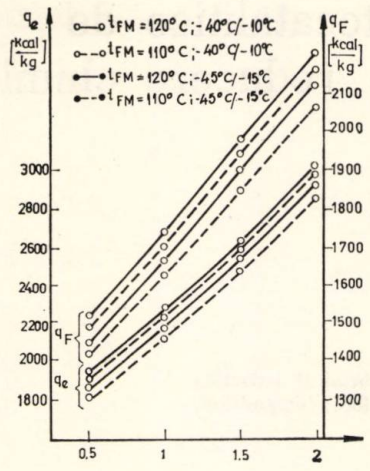


Fig. 9.

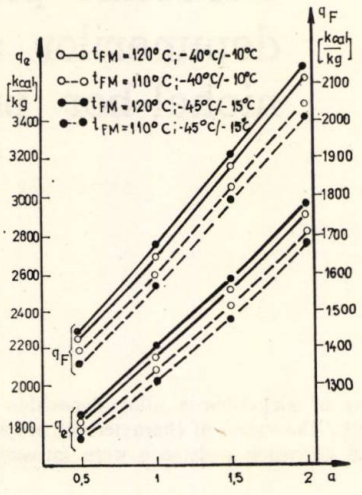


Fig. 10.

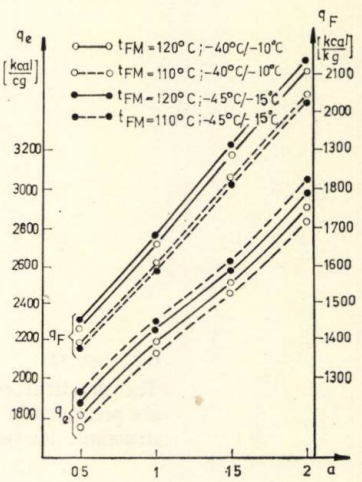


Fig. 11.

aceleaşi condiţii de funcţionare, cînd m_7 este identic la cele trei tipuri de instalaţii, mărimea „Q_e" şi, respectiv, consumul de apă de răcire sînt determinate de mărimea „q_e". Deci, debitul de apă de răcire este direct proporţional cu mărimea q_e.

Consumul de abur este proporţional cu mărimea $q_F = q_{FI} + q_{FII}$, unde sarcina termică specifică a fierbătorului *FII* este aceeaşi la cele trei instalaţii, în condiţii identice de funcţionare.

Mărimile q_k, q_{RII}, q_{AbI} sînt aceleaşi la cele trei tipuri de instalaţii.

La instalaţiile de tipul I şi II, $q_{RI} = 0$ şi deoarece $v < r$, iar $h_{6II} > h_{9aII}$, rezultă că $q''_{AbII} < q'_{AbII}$.

În figurile 9 şi 10 sînt reprezentate dependenţele mărimilor q_e şi q_F în funcţie de t_{oI}, t_{oII}, t_{FM} şi $a = Q_{oII}/Q_{oI}$ pentru instalaţia de tipul I şi, respectiv, II.

Se observă că în cazul instalaţiei cu compensare cu soluţie săracă, atît consumul de apă de răcire determinat de mărimea q_e, cît şi consumul de abur de încălzire determinat de mărimea q_e sînt cu circa 7—8% mai reduse faţă de instalaţia cu compensare cu soluţie bogată. Rezultă, deci, că i.f.a. de tip II este mai avantajoasă în exploatare. De asemenea, avînd în vedere că $q''_{AbII} < q'_{AbII}$ şi $q''_{FI} < q'_{FI}$ (deci $Q''_{AbII} < Q'_{AbII}$ şi $Q''_{FI} < Q'_{FI}$), rezultă că şi suprafeţele de schimb de căldură ale absorberului A_{bII} şi ale fierbătorului *FI* sînt mai mici cu 7—8% în cazul i.f.a. de tip I, ceea ce duce şi la economii privind investiţia iniţială.

Mărimile q_e şi q_F sînt diferite la i.f.a. de tip II şi III, dar nu se poate preciza analitic în care caz sînt mai mari. Dependenţa acestor mărimi în funcţie de t_{oI}, t_{oII}, t_{FM} şi „a" pentru instalaţia de tip III este redată în figura 11.

Din figurile 10 şi 11 se observă că la i.f.a. de tip II mărimile q_e şi q_F sînt mai mici cu circa 4—5% faţă de cele de la i.f.a. tip III şi, corespunzător, consumul de apă de răcire şi de abur de încălzire, precum şi mărimea suprafeţelor de schimb de căldură sînt cu 4—5% mai reduse.

Dacă se are în vedere faptul că i.f.a. de tip III este prevăzută în plus cu o coloană de rectificare şi cu un condensator de reflux în treapta inferioară, rezultă că aceasta este mai scumpă decît cea de tip II; investiţia iniţială se apreciază că este cu 5—10% mai mare, iar cheltuielile de exploatare sînt cu circa 5% mai mari. În concluzie, rezultă că din cele trei tipuri de instalaţii, cea mai indicată este i.f.a. cu compensare cu soluţie săracă.

Avîndu-se în vedere perspectiva acestor instalaţii, autorul consideră că se poate ţine seamă de cele menţionate în vederea alegerii şi proiectării variantei optime de instalaţie prin absorbţie în două trepte, cu două medii răcite. Experimentarea s-ar putea face pe aceeaşi instalaţie de bază, prevăzută cu legăturile indicate în figura 1, şi nu pe trei instalaţii montate în locuri şi la date diferite.

În literatura de specialitate [1—7] se prezintă schemele celor trei tipuri de instalaţii posibil de realizat practic, fără a se arăta care este mai indicată.

Bibliografie

1. Stamatescu, C. Tehnica frigului, 1, Ed. tehnică, Bucureşti, 1972.
2. Niebergall, W. Sorptions-Kältemaschinen, Springer-Verlag, 7, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1959.
3. Richter, K., H. Die Kälte 6, 1953; 7, 1954.
4. Bürki, U. H. şi Lonza, A. G. Werk Visp, Kälte und Klima-Rundschau, nr. 6, 1969.
5. Häßler, A. şi Vogt, M. Linde Berichte aus Technik und Wissenschaft, nr. 29, 1971.
6. Porneală, S. Rev. Chim. 27, nr. 3, 1976, p. 223.
7. Usiukin, I. P. şi Averianov, I. G., Rev. Holodilnaia tehnika nr. 7, 1966, p. 3.
8. Step, N. I., Rev. Holodilnaia tehnika nr. 7, 1966, p. 7.

* * *

ANTOANETA MARINESCU
EMILIA BAY

Cercetări privind realizarea depunerilor autocatalitice de nichel-bor prin reducere chimică

D.C. 669.245

The practical conditions of nickel-boron alloy deposition by chemical reduction are presented in this work. The values of characteristic properties like: composition, structure, hardness, and corrosion resistence were measured.

Severitatea condiţiilor de exploatare a utilajelor create de tehnica modernă, a impus apariţia de noi tehnologii de protecţie împotriva coroziunii şi uzurii suprafeţelor metalice. Dintre acestea, un interes practic deosebit îl prezintă depunerile metalice realizate prin reducere chimică, procedeu prin care se obţin proprietăţi interesante din punct de vedere tehnologic, care contribuie la rezolvarea unor probleme tehnice specifice metodelor electrochimice, legate de uniformitatea depunerii şi de natura materialului-suport.

În practica industrială, dintre acoperirile chimice cunoscute (Cu, Ag, Ni—P, Ni—B, Co—P, Ni—Co—P, Co—B, Pd—P, etc.) nichelarea chimică se impune, datorită performanţelor obţinute şi diverselor ei utilizări.

Principial, nichelarea chimică se bazează pe reducerea ionilor de nichel din soluţia sării respective de către substanţe capabile să elibereze electroni; ca sursă chimică de electroni se pot folosi substanţe, ca: hipofosfit de sodiu (NaH_2PO_2), borohidrură de sodiu ($NaBH_4$), dietilaminoborani, dimetilaminoborani. În funcţie de reducătorul folosit, se realizează o acoperire cu o compoziţie chimică diferită (ca, de exemplu, Ni—P la utilizarea NaH_2PO_2 sau Ni—B la utilizarea $NaBH_4$), şi, ca urmare, cu proprietăţi specifice.

Dacă, în prezent, există o bogată experienţă în ceea ce priveşte aplicarea industrială a depunerilor de Ni—P, nu acelaşi lucru se poate afirma despre depunerile de Ni—B.

Unele caracteristici specifice depunerii de Ni—B, ca: duritate mai ridicată, sudabilitate şi conductibilitate mai bune, rezistenţă excepţională la uzură şi abraziune în medii corosive oxidante, o fac, în unele cazuri, de preferat depunerilor de Ni—P. (tabelul 1).

1. Mecanisme de reacţie

Datele publicate recent în literatura de specialitate nu permit să se tragă o concluzie univocă asupra schemei mecanismului de reacţie. În general, ele se referă numai la reprezentarea produşilor finali de reacţie, fără o reflectare logică a mecanismului lor de desfăşurare. Sumar, procesul de nichelare chimică, la utilizarea unui reducător cu legături B—H, poate fi reprezentat prin următoarea ecuaţie:

$$10NiCl_2 + 8Na(BH_4) + 17NaOH + 3H_2O = (3Ni_3B + Ni) + 5NaB(OH)_4 + 20NaCl + 17{,}5H_2$$

Reacţia a fost egalată pe baza analizei produşilor rezultaţi, precum şi a compoziţiei aliajului depus. În ceea ce priveşte ordinea stadiilor de desfăşurare, se consideră ca cele mai probabile următoarele reacţii:

— hidroliza borohidrurii:

$$BH_4^- + 4HOH \rightarrow B(OH)_4^- + 4H^+ + 4H + 4e \qquad (1)$$

— reducerea Ni^{2+} pe suprafaţa catalitică de către electronii formaţi în prima reacţie:

$$2Ni^{2+} + 4e \rightarrow 2Ni \qquad (2)$$

— reducerea B prin descompunerea catalitică a BH_4^-:

$$BH_4^- + H^+ \rightarrow BH_3 + H_2 \rightarrow B + 2{,}5H_2 \qquad (3)$$

Tabelul 1

UTILIZĂRILE ACOPERIRILOR CHIMICE DE Ni—B

Nr. crt.	Domeniile de utilizare a acoperirilor de Ni—B	Tipuri de piese şi utilaje
1	Industria construcţiilor de maşini	Cilindri, arbori, pistoane, roţi dinţate de precizie, axe, ventile, dispozitive de măsurare, carcase de bloc motor, piese filetate.
2	Industria chimică şi petrolieră	Rezervoare de reacţie şi transport, instalaţii de răcire şi încălzire, elemente de pompe, conducte.
3	Industria electronică şi electrotehnică	Circuite imprimate, contacte, conductoare electrice.
4	Industria aerospaţială	Sisteme hidraulice, rezervoare, conducte, ventile.
5	Industria materialelor plastice şi a ceramicii	Aparate de extrudere, duze de presare, melci.

După produşii formaţi în soluţia de nichelare, se consideră că hidroliza borohidrurii (reacţia 1) duce în final la formarea ionilor borat (BO_2^-) şi a hidrogenului gazos, după reacţia:

$$BH^- + 4HOH \rightarrow B(OH)_4^- + 4H^+ + 4H + 4e \rightarrow BO_2^- + 4H_2 + 2H_2O \quad (4)$$

Din aceste ecuaţii rezultă că hidrogenul atomic care se formează la descompunerea BH_4 nu ia parte la reducerea Ni^{2+}, ci se degajă sub formă de gaz molecular (reacţia 4). Reacţia de reducere se face, probabil, pe baza protonilor din moleculele de apă (reacţia 1).

2. Realizarea depunerilor de Ni—B

În cercetările efectuate în scopul obţinerii depunerilor chimice de aliaj Ni—B, s-au folosit soluţii cu următorii componenţi:

— furnizor de ioni metalici:
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 30 g/l
— complexant al ionilor de nichel:
$C_2H_4(NH_2)_2$, 60 g/l
— adaos pentru alcalinizarea soluţiei:
NaOH, 40 g/l
— agent de reducere cu legături B—H:
$NaBH_4$, 0,6 g/l

Întrucît reducerea nichelului cu borohidrură este un proces autocatalitic, pentru iniţierea şi depunerea controlată a metalului este necesară prezenţa în soluţie a unor stabilizanţi, care acţionează ca toxine catalizatoare. Prin chemosorbţia acestora pe suprafaţa metalică se micşorează substanţial numărul centrilor activi accesibili pentru oxidarea borohidrurii.

Experimentările efectuate au stabilit ca optim un amestec de compus organic cu sulf bivalent, legat direct de carbon, şi o sare de plumb, în concentraţie de 5—10 mg/dm² μm.

Pentru ca transferul de sarcină să se desfăşoare normal, în prezenţa substanţelor care frînează reacţia de descompunere, depunerea s-a realizat la următorii parametri optimizaţi:

— temperatură 92±1°C;
— *p*H 13,5—14

În aceste condiţii s-au realizat depuneri cu o grosime de 10μm/h, la un raport al suprafeţei de acoperire faţă de volumul soluţiei de 2—4 dm²/l, pe suporţi din fontă cu grafit nodular, oţeluri aliate, cupru şi alamă.

3. Teste privind verificarea aliajului depus

Din cercetările efectuate s-a constatat că în compoziţia straturilor de Ni—B realizate nu se găseşte numai nichel pur, ci un aliaj de Ni—B, corespunzător Ni_3B + Ni sau Ni_2B + Ni, în funcţie de condiţiile de depunere şi de tratamentul termic aplicat ulterior.

a. *Conţinutul de bor în aliaj*

Calitativ, componenţa aliajului de Ni—B s-a stabilit prin analiza spectrală. Pentru determinarea cantitativă precisă a conţinutului de bor din acoperire, s-a utilizat metoda chimică de analiză volumetrică în prezenţa manitei, ca indicator. În acest fel s-a constatat că conţinutul în bor al aliajului variază în limitele 2—8%.

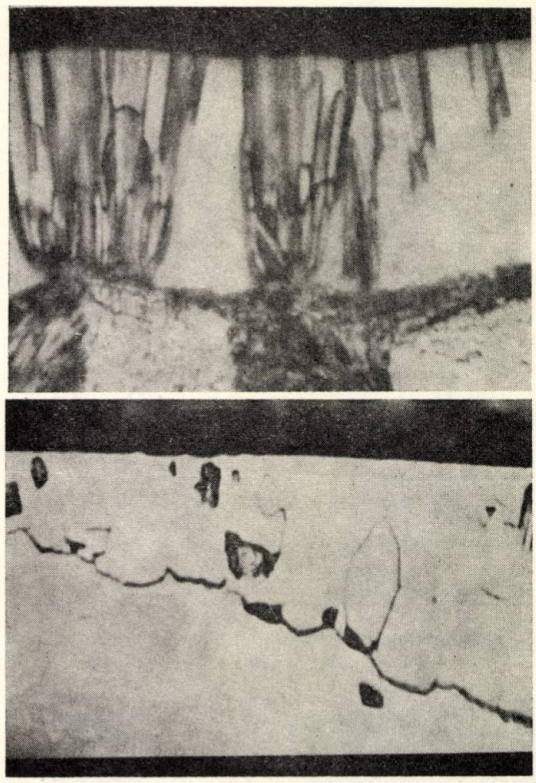


Fig. 1. Structura aliajului de Ni—B la microscopul optic;
a — aliaj în fază de depunere; *b* — aliaj tratat termic (400 °C, 1h, în aer).

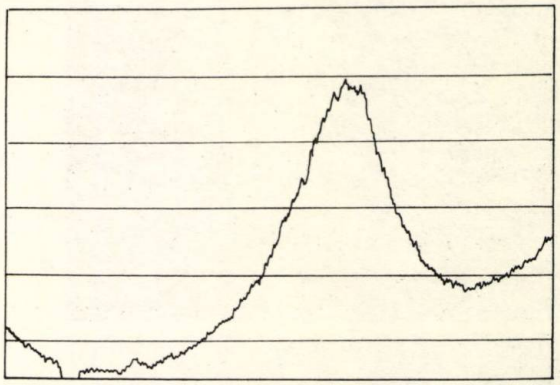


Fig. 2. Röntgenograma aliajului de Ni—B netratat termic.

b. *Structura aliajului de Ni—B*

Prin examinarea la microscopul optic a structurii aliajului (mărire 2000 : 1) s-a stabilit că, în fază de depunere, aliajul de Ni—B este amorf (fig. 1 a). După efectuarea unui tratament termic în aer, la 400°C, timp de 1 oră, s-a constatat o modificare esenţială a structurii (fig. 1 b).

Studiul constituenţilor structurali s-a făcut röntgenografic, pe difractometrul DRON-2.O, cu o radiaţie caracteristică a Mo (Kα, radiaţia Kβ fiind filtrată).

Diagrama din figura 2 redă difractograma obţinută pe stratul de Ni—B cu un conţinut de 6±1%B,

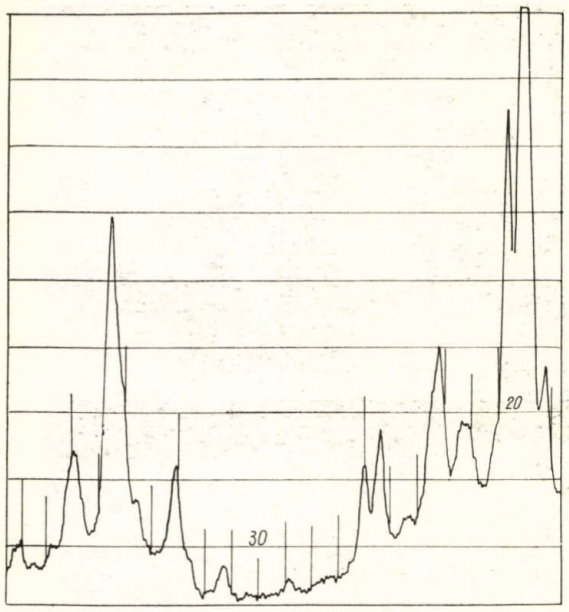


Fig. 3. Röntgenograma aliajului de Ni—B tratat termic (400°C, lh, în aer).

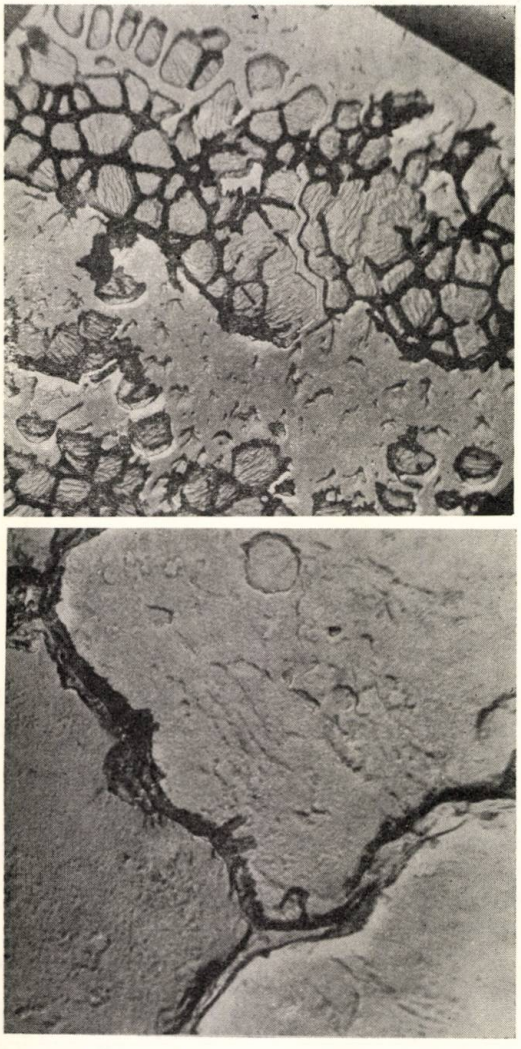


Fig. 4. Structura la microscopul electronic a aliajului de Ni—B tratat termic (400°C, lh, în aer):
a — 9 000:1. *b* — 24 000:1.

Tabelul 2

VALORI ALE DURITĂȚII DEPUNERILOR CHIMICE DE Ni—B

Nr. probei	Grosimea depunerii de Ni—B, μm	Duritatea $\mu HV_{0,05}$					
		în fază de depunere	după tratament termic efectuat în aer, la:				
			200°C/1h	300°C/1h	400°C/3h	500°C/1h	600°C/3h
1	20	700	1 200	1 250	1 300	1 200	1 150
2	20	700	1 250	—	1 350	—	1 100
3	20	750	1 200	—	1 300	—	—
4	25	700	1 100	—	1 300	1 250	1 200
5	25	800	1 150	1 200	1 250	—	—
6	25	800	1 200	—	1 300	—	—
7	30	750	1 200	—	1 350	1 200	1 200
8	30	700	1 150	—	1 300	—	—
9	30	700	1 200	1 200	1 250	—	—
10	30	700	1 200	—	1 200	—	—

netratat termic, în fază de depunere. După cum reiese din diagramă, la o distanță interplană corespunzătoare la 2,0 Å apare un maxim difuz, care pune în evidență faptul că materialul este aproape amorf.

În urma tratamentului termic s-a obținut diagrama de difracție din figura 3. Se observă că depunerea a suferit o cristalizare, iar identificarea făcută cu ajutorul parametrilor de rețea indică existența Ni și a constituentului Ni_2B.

Studiul la microscopul electrtonic a confirmat rezultatele obținute cu ajutorul diagramei Debye-Scherer. În figura 4 este redată structura acoperirii de Ni—B după tratament termic, la măriri diferite.

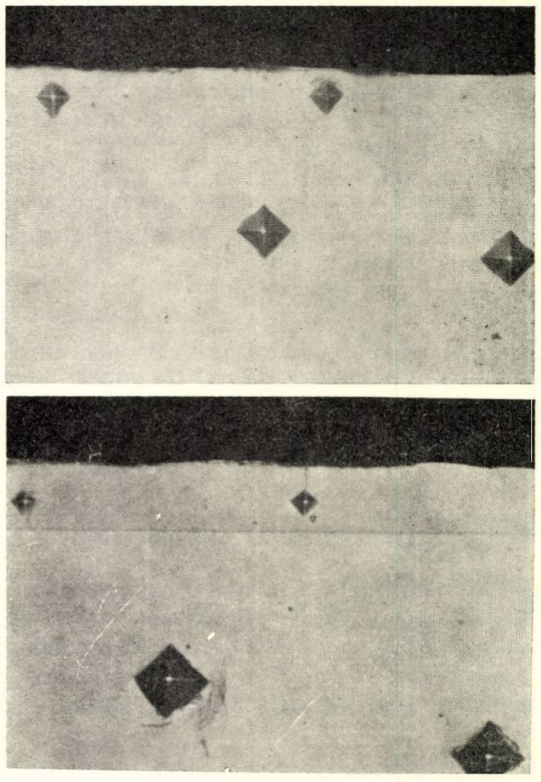


Fig. 5. Duritatea depunerii de aliaj Ni—B după Vickers, cu microsarcină de 50 g:
a — aliaj Ni—B netratat termic; *b* — aliaj Ni—B tratat termic (400°C, 1h, în aer)

c. *Duritatea depunerii*

În tabelul 2 sînt redate valorile durității aliajului depus, determinate după Vickers, cu microsarcină.

Întrucît creșterea durității la temperaturi $\geqslant 250°C$ are la bază o modificare a structurii, pentru obținerea valorilor maxime de duritate, depunerile s-au tratat termic la 400°C, timp de 1 oră. În micrografiile din figura 5 se observă amprentele rezultate în urma măsurătorilor privind duritatea înainte și după tratamentul termic.

d. *Rezistența la coroziune*

Testele privind porozitatea feroxylului au arătat că acoperirile de Ni—B sînt lipsite de pori, chiar la grosimi foarte mici (5—7 μm).

În testele de coroziune efectuate în ceață salină, în climat cald-umed și Corrodkote, s-au utilizat ca standard epruvete acoperite electrolitic cu Cu-Ni-Cr, corespunzător specificațiilor din STAS 6705—71, precum și epruvete acoperite chimic cu Ni—P, tratate și netratate termic. Rezultatele obținute au dus la concluzia că în condiții accelerate de atac corosiv, comportarea acestora este similară.

Prin tratament termic, în aer, rezistența la coroziune a acoperirilor de Ni—B devine net superioară.

Testele de constanță în diferite medii de coroziune au stabilit a deosebită rezistență a acoperirilor de Ni—B la soluții alcaline, carbonați alcalini, cloruri, hidrocarburi cu clor, soluții oxidante, ca, de exemplu: $K_2Cr_2O_7$, $KClO_3$, $KMnO_4$, KNO_3 etc.

e. *Rezistența la uzură și abraziune*

Experimental, s-a dovedit că, în condiții speciale de uzură și coroziune oxidantă, acoperirile de Ni—B au o comportare foarte bună, superioară celorlalte acoperiri convenționale rezistente la uzură și abraziune. Comparativ cu acoperirile de crom dur, rezistența la uzură a depunerilor de Ni—B este superioară la un timp îndelungat de solicitare, în medii corosive oxidante.

4. Concluzii

Studiile și încercările efectuate au condus la stabilirea condițiilor de realizare practică a depunerilor chimice de Ni—B.

Acoperirile obținute, prin utilizarea soluției și a parametrilor de lucru indicați, au prezentat proprietăți fizico-chimice deosebite și anume:

— duritate pînă la 1300 $\mu HV_{0,05}$, după tratament termic la 400°C, 1 h;

— rezistență la uzură, abraziune și coroziune;

— uniformitate și aderență perfectă indiferent de configurația geometrică a piesei;

— aspect decorativ, comparabil cu cel al depunerilor electrochimice lucioase de nichel.

Din sinteza datelor obținute se poate afirma că depunerile chimice de Ni—B, prin performanțele lor tehnologice, își găsesc o largă aplicabilitate în toate domeniile, ca o completare a gamei de acoperiri rezistente la uzură și coroziune.

Bibliografie

1. Klein, N. G., Niederprüm, H. și Horn, E. M., Metalloberfläche 25, nr. 9, 1971.
2. Klein, N. G., Niederprüm, H. și Horn, E. M., Metalloberfläche 26, nr. 1, 1972.
3. Ivanov, K. V., Gorbunova, K. M., Nikiforova, A. A. și Sepodin, V. F., D.A.H. S.S.S.R. 199, nr. 6, 1971.
4. Gorbunova, K. M., Ivanov, K. V. și Nikiforova, A. A. Zascita Metallov, 6, nr. 5, 1970.
5. Weightman, R. F. și Tealstein, B., Metal Finishing, 72, nr. 9 1974.
6. * * *Nickel Berichte, 25, nr. 4, 1967.

* * *

brevet

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA OXIDULUI DE MAGNEZIU

Brevet R.S.R. nr. 60093

Invenția se referă la un procedeu de obținere a oxidului de magneziu din dolomită prin folosirea ca reactanți a ionului nitric, bioxidului de carbon și, eventual, a amoniacului.

Procedeul constă din următoarele: dolomita calcinată la 950 — 1100°C se hidratează cu ape de spălare conținînd azotat de magneziu, se tratează cu o soluție de acid azotic 50% sau cu o soluție de azotat de calciu corespunzînd unei cantități cu puțin inferioare celei necesare formării azotatului de magneziu la 50 — 60°C, după care se carbonatează cu CO_2 la 80 — 90°C, se îndepărtează carbonatul de calciu prin filtrare, iar soluția de azotat de magneziu se prelucrează în continuare în două moduri: fie prin tratare cu CO_2 și NH_3 gazos la 50 — 70°C obținîndu-se carbonat de magneziu care se filtrează, se spală și se calcinează la 900°C rezultînd un produs cu peste 98% oxid de magneziu; fie prin granulare cu oxid de magneziu, uscare la 150°C și calcinare la 500°C rezultînd oxid de magneziu și acid azotic, care se reciclează.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— permite obținerea unui oxid de magneziu de puritate ridicată folosind ca materii prime dolomită de calitate inferioară, acid azotic de concentrație medie sau azotat de calciu, produs secundar de la fabricarea îngrășămintelor complexe, bioxid de carbon, eventual amoniac;

— utilizează tehnici de lucru cunoscute în fabricațiile cu care se cuplează;

— prezintă elasticitate mare în modul de realizare;

— permite obținerea de randamente mari cuprinse între 93 — 97% și conduce la o puritate avansată, conținînd peste 98% MgO.

Dosar nr. 71799
Data înregistrării: 31.07.1972
Data publicării: 30.03.1976
Int. cl.: C 01 F 5/02
Cl.: 12 m, 5/02

Autori:
Ing. Emil Ionescu
Gheorghe Chiriță
Titular:
Combinatul chimic-Făgăraș,

GALINA MÎNDRU
ELENA POPESCU
ADRIANA MUNTEANU
CORNEL SABĂU

Cercetări privind influența tratamentului suprafeței asupra coroziunii în apă presurizată a aliajului Zircaloy—4

D.C. 620.193.2:669.018.8

The paper deals with the results of the researches concerning the response to corrosion of Zircaloy-4 in aqueous alkaline medium, at a temperature of 300°C and pressure of 85—90 atm.

The behaviour of assays superficially worked in different manners (electrolytically polisated and scaled) has been comparatively studied, finding out that in the above mentioned conditions, the surface treatment plays a secondary part on the Zircaloy-4 corrosion. The metallographic study pointed out the preferential orientation of the hydrides, preponderantly radical to the external edge of the sheath and around to the central side and interior edge. This preferential orientation can influence unfavourably the mechanical properties.

Dezvoltarea reactorilor nucleari răciți și moderați cu apă la fierbere sau cu apă sub presiune a necesitat, de-a lungul anilor, numeroase cercetări privind comportarea la coroziune a materialelor utilizate ca teci de protecție pentru combustibilii nucleari.

Aliajele de zirconiu ocupă un loc de frunte printre aceste materiale, datorită proprietăților deosebite ale zirconiului: secțiune eficace de captură neutronică mică ($\sigma = 0{,}18$ barni); temperatură de topire ridicată (1 845°C); proprietăți mecanice bune; o bună comportare la coroziune în apă, la temperaturi moderate.

Una dintre cele mai complexe probleme privind utilizarea aliajelor de zirconiu este obținerea unei rezistențe la coroziune suficient de bune.

Rezistența la coroziune a aliajelor de zirconiu este influențată de numeroși factori: compoziția chimică a aliajelor, conținutul de impurități, starea metalurgică, prelucrarea suprafeței, compoziția mediului corosiv, iradierea, fluxul termic, presiunea și temperatura de lucru etc.

Dintre acestea, starea inițială a suprafeței a reținut atenția a numeroși cercetători, părerile fiind adesea contradictorii [1—6].

Astfel, Cox [2] arată că o prelucrare a suprafeței nu modifică rezistența la coroziune a aliajelor de tip Zircaloy în apă sub presiune, în perioada de pretranziție.

Berry [3], însă, consideră că un strat superficial ecruisat nu este rezistent la coroziune.

Referitor la influența tratamentului preliminar al suprafeței asupra coroziunii aliajului Zircaloy, Demant și Wanklyn [4], Ostberg și Myers [5] au constatat un avantaj de scurtă durată al polisării electrolitice asupra decapării chimice.

Această lucrare are drept scop studiul influenței tratamentului suprafeței asupra coroziunii în apă presurizată a aliajului Zircaloy-4.

1. Modul de lucru

Testele s-au efectuat pe probe din Zircaloy-4 cu dimensiunile $15{,}2 \times 14{,}2 \times 20$ mm.

S-au studiat comparativ următoarele tratamente de suprafață: polisarea electrolitică și decaparea chimică.

Experimentările privind coroziunea s-au efectuat în condiții statice, într-o autoclavă din oțel inoxidabil cu capacitatea de 2 l.

S-a lucrat la temperatura de 300°C, presiunea de 85—90 atm; s-a utilizat apă demineralizată și dezaerată cu următoarele caracteristici: pH = 9,5—10; conductivitatea inițială = 0,5—1 $\mu s.cm^{-1}$; alcalinizarea soluției s-a făcut cu LiOH.

La intervale de timp stabilite, probele au fost scoase din autoclavă, uscate și cîntărite pentru a se determina creșterea în greutate.

Durata totală de testare:

— probe electropolisate: 80 zile (1920 ore);

— probe decapate: 113 zile (2712 ore).

Evaluarea coroziunii s-a făcut prin determinarea vitezei de coroziune și metalografie.

2. Rezultate experimentale

2.1. *Cinetica de coroziune*

Cinetica de reacție a aliajelor de zirconiu în apă, în general, se caracterizează prin prezența a două perioade:

a) perioada de pretranziție, caracterizată prin formarea unei pelicule de oxid protector și aderent, de culoare neagră;

b) perioada de post-tranziție, caracterizată printr-o creștere bruscă a coroziunii și formarea unui strat de culoare albă de oxid neaderent.

Procesul de coroziune, în ambele cazuri, se supune ecuației:

$$m = K \cdot t^n$$

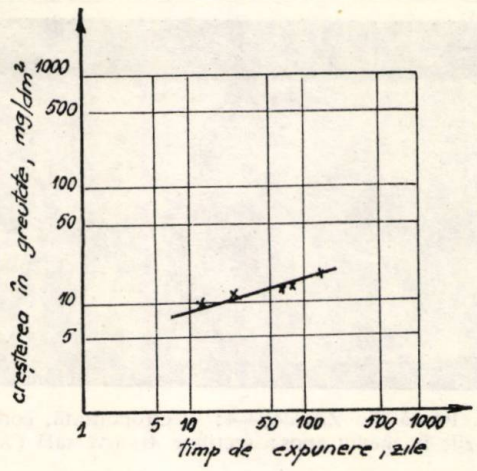


Fig. 1. Cinetica de coroziune a Zircaloy—4 cu suprafaţa electropolisată, la 300°C, în mediu apos alcalin (pH = 9,5—10); $\Delta G = f(t)$.

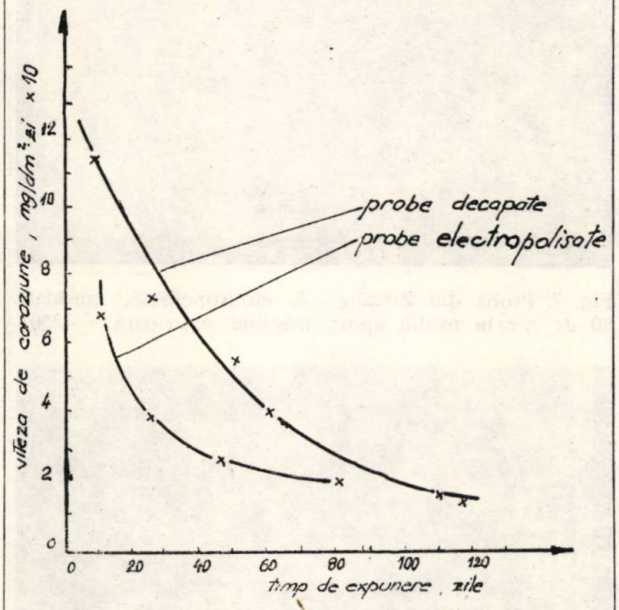


Fig. 2. Cinetica de coroziune a Zircaloy—4 cu suprafaţa tratată prin diferite metode, la 300°C, în mediu apos alcalin (pH = 9,5—10); $K = f(t)$.

unde:

m este creşterea în greutate pe unitatea de suprafaţă, mg/dm²;

t — timpul, zile;

K — constantă care caracterizează grosimea minimă a filmului de oxid necesară pentru protecţia metalului;

n — constantă care caracterizează alura curbei cinetice de coroziune (n = 0,3 pentru legea de oxidare cubică; n = 0,5 legea parabolică; n = 1 — legea lineară).

Cinetica de coroziune este influenţată de numeroşi factori, ca: temperatura, presiunea, starea suprafeţei materialului, starea metalurgică a metalului, impurităţile din material şi distribuţia lor etc.

Această dependenţă strînsă a cineticii de coroziune de condiţiile de experimentare explică faptul că, deşi există numeroase lucrări experimentale, nu se poate stabili o teorie unitară privind legile de oxidare a aliajelor de zirconiu.

Curbele din figurile 1 şi 2 prezintă creşterile în greutate, respectiv vitezele de coroziune. Valorile arătate reprezintă media obţinută pe 18 probe testate, pentru probele polisate electrolitic.

În figurile 2 şi 3 se prezintă rezultatele privind coroziunea probelor decapate. Valorile reprezintă media obţinută pe 12 probe testate.

Coroziunea probelor decapate a prezentat valori mari pentru primele etape de testare. Faptul poate fi atribuit unei spălări insuficiente a suprafeţei probelor după decapare.

După circa 82 zile de testare, creşterile în greutate scad şi rămîn aproximativ constante. După 113 zile de testare s-a ajuns la o creştere în greutate de 15,75 mg/dm², corespunzătoare unei viteze de coroziune de 0,139 mg/dm². zi.

2.2. *Absorbţia de hidrogen*

Este cunoscut că unul dintre factorii importanţi care limitează durata de funcţionare a tecilor din aliaje de zirconiu este fragilizarea datorită hidrurării materialului.

Hidrogenul este un produs al reacţiei de coroziune:

$$Zr + 2\,H_2O \rightarrow ZrO_2 + 4H$$

Hidrogenul se degajă în stare activă în imediata apropiere a metalului şi este absorbit parţial sau total în aliajul de zirconiu.

Aliajul Zircaloy-4, datorită conţinutului redus de nichel, absoarbe mai puţin hidrogen decît Zircaloy-2. Datele din literatură de specialitate arată că la temperatura de 300—360°C în apă degazată, Zircaloy-4 absoarbe circa 25% din hidrogenul format prin reacţia de oxidare. Difuziunea hidrogenului în stratul de oxid şi de metal este rapidă sub influenţa gradientului termic existent în teaca de combustibil. Hidrogenul care intră în metal are un dublu efect:

a) după depăşirea limitei de solubilitate, hidrogenul formează cu zirconiul hidruri fragile, care se separă sub formă de fază secundară şi modifică proprietăţile mecanice;

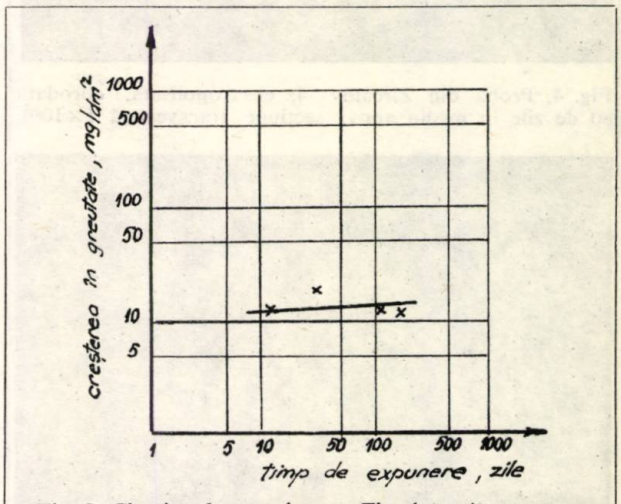


Fig. 3. Cinetica de coroziune a Zircaloy—4 cu suprafaţa decapată la 300°C, în mediu apos alcalin (pH = = 9,5—10); $\Delta G = f(t)$.

b) hidrogenul modifică, în anumite condiţii, rezistenţa la coroziune a zirconiului, în sensul că grăbeşte apariţia punctului de tranziţie.

O deosebită importanţă prezintă orientarea cristalografică a hidrurilor. Sub acţiunea tensionărilor mecanice hidrurile precipită sau se reorientează perpendicular în raport cu tensiunile de întindere şi paralel cu cele de compresie. Această orientare preferenţială influenţează negativ proprietăţile mecanice.

Plasticitatea aliajelor tip Zircaloy, scade brusc în cazul orientării hidrurilor perpendicular pe tensiunea de întindere.

Gradul de influenţare a hidrogenului este determinat de cantitatea şi forma hidrurilor, uniformitatea distribuţiei şi orientarea faţă de direcţia de deformare.

S-a stabilit că, în special, pentru tuburile de Zircaloy cu pereţi subţiri, o influenţă deosebită o are raportul dimensiunilor hidrurilor faţă de grosimea pereţilor [7].

2.3. *Aspectul probelor*

Înainte de testare atît probele electropolisate, cît şi cele decapate, au prezentat un aspect alb-strălucitor, fără pete vizibile.

După testare, toate probele s-au acoperit cu o peliculă lucioasă de oxid, compactă şi aderentă, de culoare neagră (aspectul este caracteristic pentru oxizii de pretranziţie).

2.4. *Studii metalografice*

Studiul metalografic a urmărit evidenţierea hidrurilor precipitate în timpul procesului de coroziune.

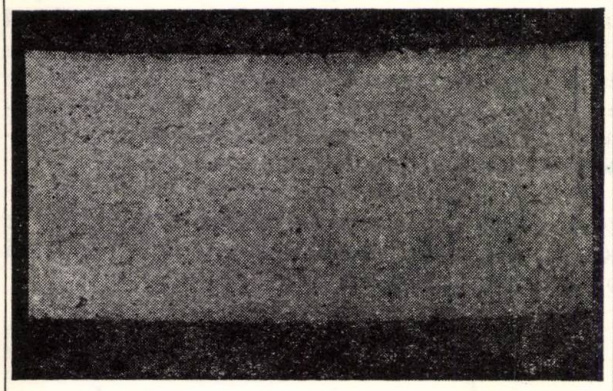


Fig. 4. Probă din Zircaloy—4, electropolisată, corodată 80 de zile în mediu apos; secţiune transversală (×100).

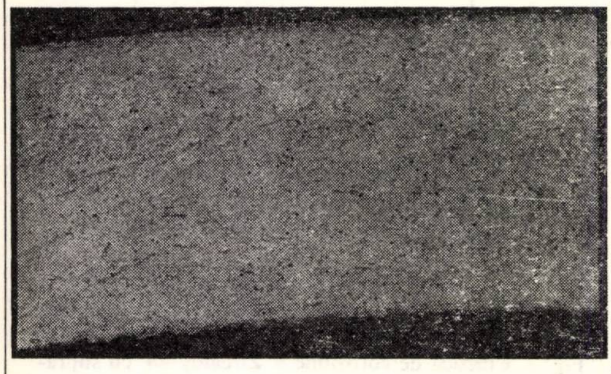


Fig. 5. Probă din Zircaloy—4, electropolisată; corodată 80 de zile, în mediu apos; secţiune transversală (×100).

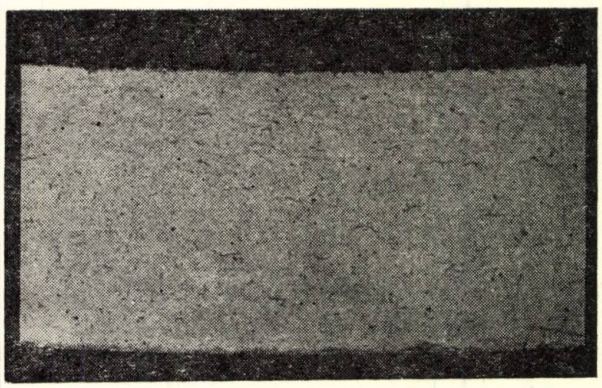


Fig. 6. Probă din Zircaloy—4; electropolisată, corodată 80 de zile în mediu apos; secţiune transversală (×100).

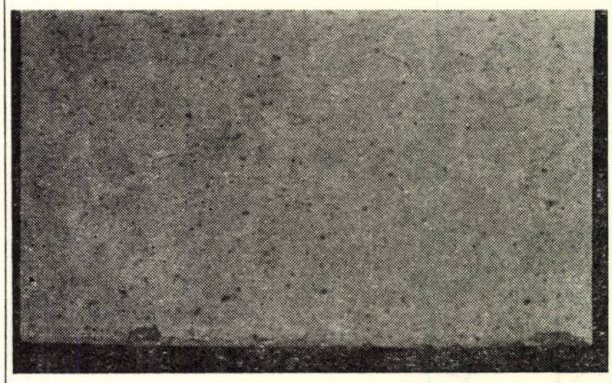


Fig. 7. Probă din Zircaloy—4, electropolisată, corodată 80 de zile în mediu apos; margine exterioară (×250).

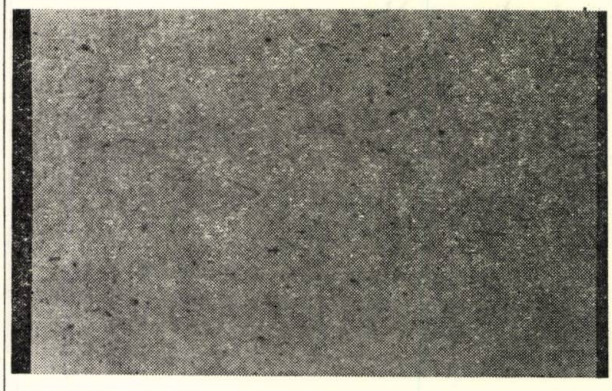


Fig. 8. Probă de Zircaloy—4, electropolisată, corodată 80 de zile în mediu apos; zona interioară (× 250).

2.4.1. *Probe cu suprafaţa electropolisată*

Morfologia şi orientarea hidrurilor se prezintă în figurile 4—9. În figurile 4, 5 şi 6 se observă hidruri sub formă de plachete alungite, fine, diferit orientate. Orientarea hidrurilor se observă în micrografiile din figurile 7 şi 8 efectuate la scară mărită. Hidrurile sînt orientate radial la marginea exterioară a tecii, iar în partea centrală şi marginea interioară predomină hidrurile orientate circumferenţial. Nu s-au detectat hidruri în probe necorodate (fig. 9).

2.4.2. *Probe cu suprafaţa decapată*

În figurile 10—16 se prezintă morfologia şi orientarea hidrurilor formate.

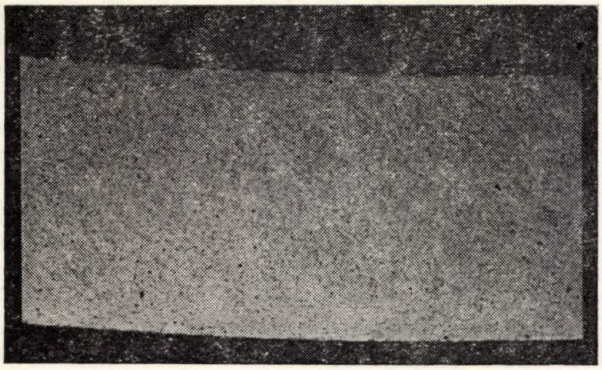


Fig. 9. Probă din Zircaloy—4, electropolisată, necorodată.

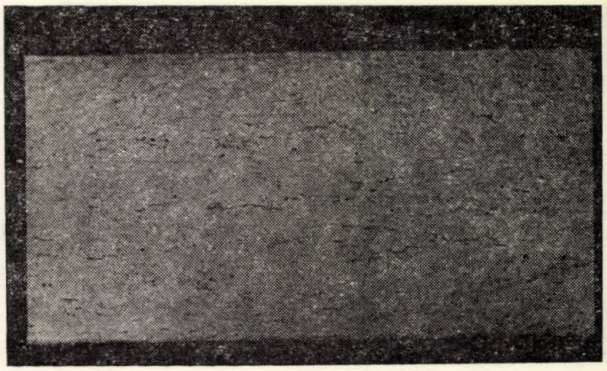


Fig. 13. Probă din Zircaloy—4, decapată, corodată 113 zile în mediu apos; secţiune longitudinală (× 100).

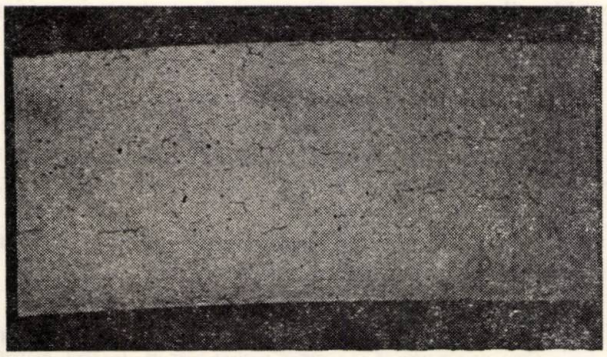


Fig. 10. Probă din Zircaloy—4, decapată, corodată 113 zile în mediu apos; secţiune transversală (× 94).

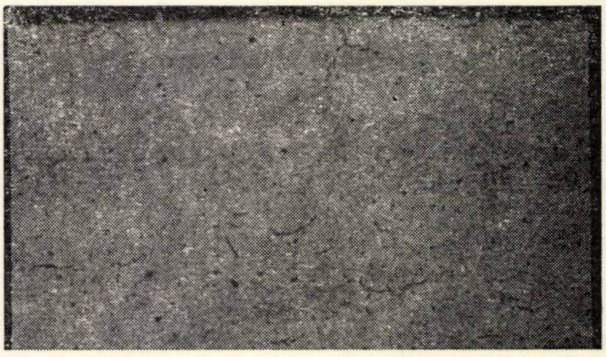


Fig. 14. Probă din Zircaloy—4 decapată, corodată 113 zile în mediu apos; secţiune transversală, margine exterioară (×250).

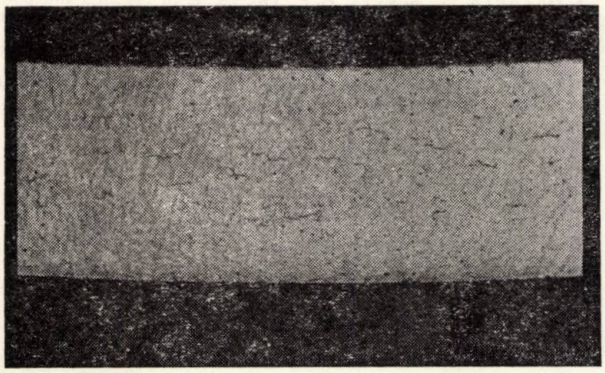


Fig. 11. Probă din Zircaloy—4, decapată, corodată 113 zile în mediu apos; secţiune transversală (× 100).

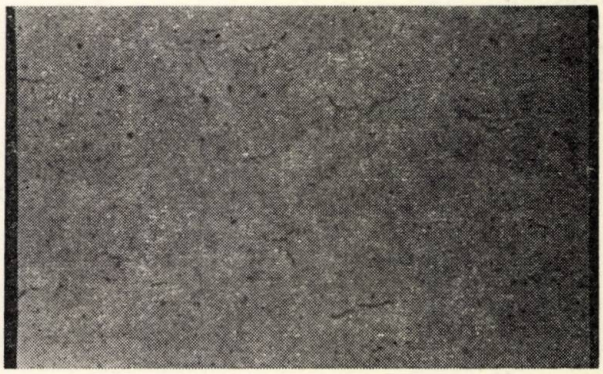


Fig. 15. Probă din Zircaloy—4 decapată, corodată 113 zile în mediu apos; secţiune transversală, zona centrală (× 250).

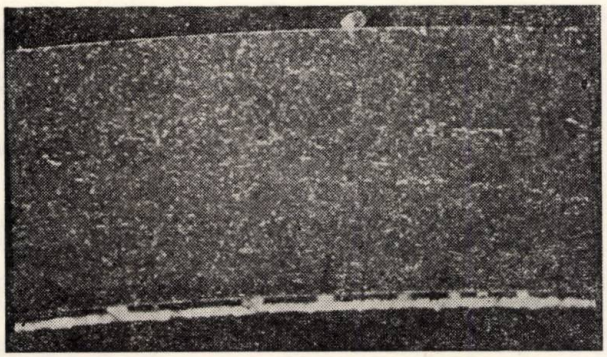


Fig. 12. Probă din Zircaloy—4 decapată, corodată 113 zile în mediu apos; secţiune transversală; micrografie în lumină polarizată (× 100).

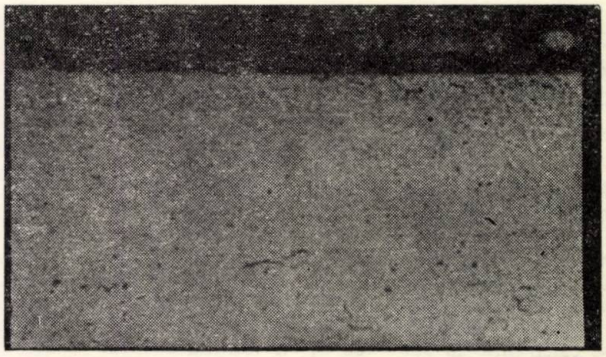


Fig. 16. Probă din Zircaloy—4 decapată, corodată 113 zile în mediu apos; secţiune transversală, margine interioară (×250).

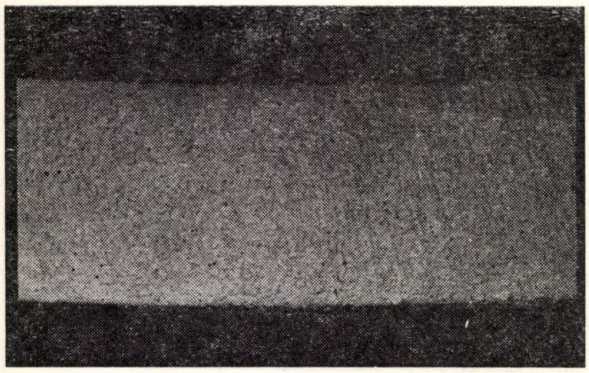


Fig. 17. Probă din Zircaloy—4 decapată, necorodată (×100).

Se observă plachete de hidruri mai mari, mai distincte şi mai numeroase decît în cazul probelor electropolisate.

În acest caz hidrurile sînt aşezate radial la marginea exterioară a tecii, iar în centru şi marginea interioară, uneori dezordonat, în alte cazuri — circumferenţial.

Observaţiile efectuate pe o secţiune longitudinală pun în evidenţă hidruri orientate paralel cu peretele tecii (fig. 13).

În cazul probelor necorodate, nu se observă hidruri (fig. 17).

3. Concluzii

S-au efectuat cercetări privind comportarea la coroziune a aliajului Zircaloy-4 în mediu apos alcalin, la temperatura de 300°C şi presiunea de 85—90 atm.

În condiţii similare cu cele din reactorii răciţi cu apă presurizată, dar în absenţa iradierii, se constată că modul de tratare a suprafeţei poate fi considerat ca un factor de influenţă secundară asupra comportării la coroziune a Zircaloy-4.

Diferenţele apar numai în primele etape de coroziune, vitezele de coroziune tinzînd spre egalare după o anumită perioadă de timp.

Conform datelor din literatura de specialitate [6], rezultă însă, că în prezenţa iradierii, datorită prezenţei oxigenului radiolitic, ionul F^- rămas ca un contaminant în stratul de oxid format pe suprafeţe care au fost decapate şi spălate în mod necorespunzător, duce la o oxidare accelerată. Oxidul format este negru şi aderent dar, permeabil la apă presurizată.

În ceea ce priveşte fenomenul de hidrurare, se pare că polisarea electrolitică este favorabilă, întrucît hidrurile precipitate sînt mai fine şi mai uniform dispersate decît în cazul Zircaloy-4 decapat.

Studiul metalografic a pus în evidenţă diferenţele privind orientarea hidrurilor în diferite zone ale probelor. În toate cazurile s-a observat o orientare preferenţială a hidrurilor: preponderent radial la marginea exterioară a tecii şi circumferenţial în partea centrală şi marginea interioară.

Această orientare preferenţială poate influenţa defavorabil proprietăţile mecanice.

Bibliografie

1. Warzee, M., Sonnen, C., Vanlengenhaghe, C., Berge, Ph., — Conf. on the uses of Zr-alloys in nuclear reactors, 1—3 oct. Marianske Lazne, 1968, p. 485.
2. Cox, B. AERE — R nr. 4348, 1963.
3. Berry, W. E. TID — nr. 7587, 1959.
4. Demant, J. T., Wanklyn, J. N., Corrosion **22**, 1966 p. 60.
5. Ostberg, G., Myers, H. P., Proceedings of the third International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Reactor Materials, 9, 1965, p. 46.
6. Bradhurst, D.H., Shirvington, P. J., Mener, P.M., J. Nuclear Materials **46**, nr. 1, 1973, p. 53.
7. Parfenov, B. G., Gherasimov, V. V., Venediktov, G. J. Korrozia Zirconia i ego splavov, Atomizdat, 1967, Moskva.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBŢINERE A OXIDULUI DE MAGNEZIU GREFAT PE OBŢINEREA ÎNGRĂŞĂMINTELOR AZOTOASE

Brevet R.S.R. nr. 60023

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a oxidului de magneziu, care constă în tratarea dolomitei brute concasată la o granulaţie de 1—5 mm, cu acid azotic de 49—50%, după care se adaugă treptat amoniac, pînă la pH = 8,5 pentru precipitarea impurităţilor, continuîndu-se adăugarea pînă la pH cuprins între 12 şi 13, la 70—80°C, cînd precipită hidroxidul de magneziu. Produsul se filtrează, se usucă şi se calcinează la 350—400°C, iar filtratul limpede conţinînd azotat de calciu şi de amoniu, se evaporă, obţinîndu-se un îngrăşămînt mixt cu un conţinut de 25% azot. Filtratul limpede poate fi tratat cu amoniac, în continuare, pînă la neutralizare, după care prin barbotare de CO_2 se precipită carbonatul de calciu farmaceutic.

Avantaje:

— reduce fazele de prelucrare faţă de procedeele cunoscute;

—viteze mari de reacţie;

— puritate avansată a produsului finit, de 98—99% MgO;

— se obţin îngrăşăminte mixte şi carbonat de calciu farmaceutic.

Dosar nr.: 70679
Data înregistrării: 25.04.1972
Data publicării: 30.03.1976
Autor: ing. Vasile Paczai

Int. cl.: C 01 F 5/06
Cl.: 12 m, 5/06
Titular: Combinatul de îngrăşăminte chimice Tîrgu-Mureş

▲ ▲ ▲

FELICIA SĂNDESCU

Determinarea concentrației de avivaj în băile de avivare a fibrelor acrilice

D.C. 677.852.411.12

This paper reviews of the properties of the aqueous emulsions of avivage and the most advantageous methods from an analytic viewpoint are selected for the nonionogene substances.

These two methods are compared from a statistic point of view and the conclusions point out the advantage of the viscosimetric method. It has also been shown that the viscosimetric method besides being a sensitive and precise one is also economically advantageous as it does not require the use of any special reagents or plants. This method is fully in keeping with the present technological control.

Avivarea fibrelor sintetice constituie una din problemele-cheie pentru orice producător de fibre. De produsele utilizate în acest scop și de modul în care se realizează procesul de avivare depind o serie de calități importante ale fibrei, ca: randament în prelucrare, încărcare electrostatică, comportare la murdărire, comportare la vopsire etc. Există o serie de studii de specialitate [1—6] care se ocupă de problema evitării efectelor pe care le poate avea asupra fibrei o avivare necorespunzătoare. Formarea sarcinilor electrice la suprafața fibrelor sintetice este legată de hidrofobicitatea lor. În cazul fibrelor acrilice de exemplu, retenția de umiditate este de 1,2—1,6%, la o umiditate relativă de 65% [7]. Nu este posibil, în stadiul actual al cunoștințelor, să se evite total aceste fenomene [3], dar ele pot fi considerabil ameliorate prin tratamente de antistatizare adecvate. Pentru fibrele acrilice aceste tratamente se realizează cu ajutorul substanțelor superficial active. Dintre acestea, foarte larg răspîndite sînt produsele neionogene, care prezintă unele avantaje incontestabile și anume [8, 11]:

— proprietățile acestor substanțe se pot modifica într-un interval foarte larg, în funcție de lungimea lanțului polioxietilenic (substanțele neionogene fiind de regulă produse de condensare ale oxidului de etilenă cu acizi grași sau derivații acestora [7—9]);

— pot fi utilizate în amestec cu alte substanțe, deoarece sînt inerte din punct de vedere chimic și stabile la variațiile de *p*H.

Adsorbția acestor substanțe pe suprafața fibrei se face foarte bine cînd aceasta se află în stare umedă, datorită prezenței apei în porii fibrei, ceea ce ușurează difuzia substanțelor superficial-active în interiorul filamentului [7]. Din acest motiv, avivarea fibrelor acrilice se realizează prin trecerea fibrei prin băi conținînd emulsii apoase de avivaj. În momentul de față se utilizează în acest scop produsul din import 1210, dar se tinde către inlocuirea acestuia cu produsul indigen Romestat.

Efectul de antistatizare depinde nu numai de natura produsului (s-a constatat de pildă că acest efect crește cu creșterea lungimii radicalului hidrocarburii, cu numărul de grupe polare și datorită prezenței dublelor legături în moleculă [7]), ci și de cantitatea de produs reținută pe fibră [7, 9]. În condițiile în care natura avivajului nu este modificată în mod frecvent, singurele variabile ce influențează adsorbția pe fibră rămîn parametrii băii de avivare. Reglarea temperaturii acesteia în limitele $45 \pm 1°C$ nu constituie o problemă, dar menținerea unei concentrații constante implică utilizarea unor utilaje anexe pentru dozare. Corecțiile de concentrație în băile de avivare se fac în funcție de rezultatele analizelor de laborator. În acest scop este necesară recoltarea frecventă de probe și se înțelege că numărul acestor probe este proporțional cu numărul liniilor de filare. Astfel, într-o instalație cu opt linii de filare, dacă se recoltează probe din două în două ore sînt necesare zilnic un număr de 96 probe; analiza acestor probe trebuie făcută în mod operativ și suficient de precis, pentru ca rezultatele să poată fi imediat folosite.

În general, metodele descrise în literatură [8, 10] pentru controlul băilor de avivare sînt metode specifice fiecărui tip de avivaj. Astfel, determinarea concentrației de avivaj de tip Stearox-6 și V-6 se bazează pe oxidarea acestor produse cu bicromat de potasiu în mediu acid, iar determinarea produsului Ksilital 0—15 se bazează pe titrarea turbidimetrică a probei de analizat cu un amestec de benzen-dioxan. Se practică de asemenea evaporarea la sec a emulsiei apoase sau a extractului organic, în cazul concentrațiilor mai mari. În literatură [11] se arată că substanțele superficial-active neionogene pot inhiba reacția iodului cu amidonul, proprietate ce poate fi utilizată pentru analiza cantitativă. Alte metode, bazate pe utilizarea cromatografiei în strat subțire [13], sau a schimbătorilor de ioni [14] sînt de asemenea laborioase și neadecvate controlului curent.

Principalul inconvenient al acestor metode îl constituie investiția mare de timp pe care o necesită, ceea ce le face neadecvate pentru un control de tipul celui descris. Trebuie arătat de asemenea și faptul că în cazul unor produse de compoziție necunoscută (cum este de altfel și avivajul 1210) este o problemă

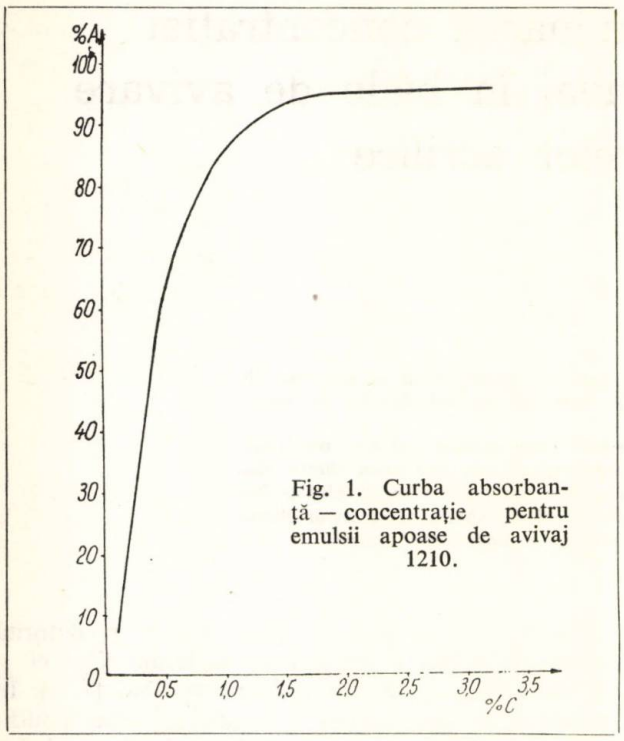


Fig. 1. Curba absorbanță — concentrație pentru emulsii apoase de avivaj 1210.

însăși găsirea unor reacții specifice, problemă care ar trebui luată de la capăt de fiecare dată în cazul schimbării tipului de avivaj. Nu trebuie neglijat nici aspectul economic, legat de utilizarea unor reactivi scumpi, unii dintre aceştia provenind din import.

Din motivele arătate, autorii şi-au propus elaborarea unei metode de control simple, care să permită utilizarea ei în controlul tehnologic în condiții avantajoase.

Proprietățile emulsiilor şi selecția metodelor analitice

În ideea stabilirii unei metode principial valabile pentru orice tip de produs care emulsionează în apă, indiferent de compoziție, s-a pornit de la proprietățile fizico-chimice ale emulsiilor. Dintre acestea, cele mai importante sînt [11, 12]:

— proprietățile optice;
— proprietățile electrice;
— viscozitatea.

Proprietățile optice. Emulsiile în mod normal sînt opace. În general se consideră că dispersia luminii este proporțională cu suprafața particulelor, deci cu concentrația acestora [12]:

$$I/I_0 = 1 + \beta.A, \qquad (1)$$

în care:

I/I_0 este raportul dintre intensitatea luminii transmise de lichidul limpede (faza externă) şi intensitatea luminii transmise de emulsie;
β — constantă;
A — suprafața totală interfacială.

Cu cît concentrația fazei interne este mai mare, cu atît mai lăptoasă apare emulsia. Pe această bază se poate trasa turbidimetric curba absorbanță-concentrație, folosind un fotocolorimetru obişnuit (de exemplu un aparat de tip Lange, model UK VIII).

Această metodă ar putea fi practic utilizată în controlul curent, avînd şi avantajul rapidității, dar se observă că metoda este sensibilă numai pînă la concentrații în jur de 1%, peste această limită sensibilitatea scăzînd treptat.

În intervalul concentrațiilor 2—3,5% (limitele de concentrație cu care se lucrează în instalație), factorul de sensibilitate [15, 16] $\Delta C/\Delta P \gg 1$, deci metoda nu este adecvată pentru scopul propus.

Proprietățile electrice. În cazul substanțelor neionogene *p*H-ul este situat între limitele 6—7, modificîndu-se foarte puțin cu concentrația, iar conductibilitatea electrică deşi se corelează cu concentrația, nu oferă suficientă sensibilitate pentru domeniul 2—3,5%.

Măsurarea proprietăților electrice ale substanțelor neionogene nu poate servi drept bază unei metode analitice pentru determinarea concentrației acestora, dar ar putea fi utilizată cu succes în cazul substanțelor ionogene, sau chiar în cazul amestecurilor de substanțe neionogene-ionogene.

Viscozitatea. Studiul viscozității emulsiilor prezintă interes deosebit, în special pentru substanțele neionogene, deoarece în cazul acestora nu apare efectul electrovîscos [11, 12]. Acest fenomen, tipic particulelor încărcate cu sarcini electrice, se traduce printr-o creştere a viscozității, datorită creşterii frecărilor interne, prin atracția reciprocă a particulelor încărcate cu sarcină de semn contrar.

În cazul substanțelor neionogene, viscozitatea emulsiei este influențată în principiu de următorii factori [12]: viscozitatea fazei externe, viscozitatea fazei interne, raportul volumelor fazelor, natura emulgatorului, distribuția particulelor după mărimi.

În condițiile în care atît faza externă (apa în cazul de față), cît şi natura emulgatorului rămîn constante (cînd se lucrează cu acelaşi tip de avivaj), precum şi pentru cazul în care se lucrează cu concentrații relativ mici (cazul băilor de avivare), viscozitatea emulsiei este influențată exclusiv de raportul volumelor fazelor. Relațiile de legătură între viscozitatea emulsiei şi raportul volumelor fazelor (proporțional cu concentrația emulsiei) în cazul emulsiilor diluate, țin seama de forma particulelor, care, datorită existenței tensiunilor interfaciale nu mai este sferică. (Cazul emulsiilor concentrate trebuie tratat aparte, deoarece acestea se comportă ca lichide nenewtoniene).

Astfel, ecuația lui Einstein:

$$\eta = \eta_e (1 + 2{,}5\varnothing) \qquad (2)$$

în care η este viscozitatea medie a suspensiei, η_e — viscozitatea mediului extern (apa), iar $\varnothing$ — raportul celor două faze. Ecuația este aplicabilă sistemelor coloidale şi nu se poate aplica în cazul emulsiilor, din cauza deformării particulelor sferice sub acțiunea tensiunilor interfaciale [12].

Acelaşi lucru se poate spune şi despre ecuația propusă de G u t h şi S i m h a [11]:

$$\eta_r = 1 + 2{,}5\varnothing + 14{,}1\varnothing^2, \qquad (3)$$

în care η_r este viscozitatea relativă a emulsiei.

Ținînd cont de acest factor, T a y l o r [12] corectează ecuația lui Einstein, introducînd mărimea η_i (viscozitatea fazei interne), astfel încît ecuația (2) devine:

$$\eta = \eta_e \left[1 + 2{,}5\varnothing \left(\frac{\eta_i + \frac{2}{5}\eta_e}{\eta_i + \eta_e} \right) \right] \qquad (4)$$

Ecuația (4) se mai poate scrie și sub forma:

$$\eta_r = 1 + 2{,}5\varnothing \frac{\frac{2}{5}\eta_r + 1}{\eta_r + 1} \quad (5)$$

S-a constatat însă că numai în cazul în care mărimea particulelor depășește o anumită valoare critică, factorul tensiune superficială trebuie luat în considerație.

Foarte mult folosită este ecuația [12]:

$$\eta = \eta_e \cdot e^{k \cdot \varnothing} \quad (6)$$

care, scrisă sub formă logaritmică devine:

$$\ln \eta_r = k \cdot \varnothing \quad (7)$$

Pentru constanta k — calculată ca pantă a dreptei $\ln \eta_r$ — $\varnothing$ s-a găsit valoarea medie 6.

Pe de altă parte,

$$\varnothing = V \cdot C. \quad (8)$$

în care V este volumul relativ efectiv al particulelor (ml/g), iar C — concentrația (g/ml) [11].

S-a constatat că în general V are o valoare constantă pentru același tip de avivaj, pe un domeniu foarte larg de concentrații [11], astfel că ecuația (7) poate fi scrisă sub forma:

$$\ln \eta_r = k' \cdot C. \quad (9)$$

în care constanta k' include și valoarea lui V.

Ecuația (9) poate servi drept bază pentru determinarea concentrației, emulsiei, atunci cînd se cunoaște viscozitatea relativă a acesteia.

Condițiile de lucru

Valorile viscozității relative a emulsiei pot fi obținute din ecuația:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_e} = \frac{k. \rho \cdot t}{k. \rho_e \cdot t_e,} \quad (10)$$

în care k este constanta capilarei viscozimetrului ($\sim 0{,}01$), ρ și ρ_e densitatea emulsiei și respectiv a fazei externe (apa), iar t și t_e — timpul de scurgere prin capilară a emulsiei și respectiv a apei (în secunde). Deoarece este vorba de emulsii relativ diluate, $\rho \approx \rho_e$, astfel încît densitatea relativă se determină de fapt ca un raport între cei doi timpi de scurgere:

$$\eta_r = \frac{t}{t_e} \quad (11)$$

Pe baza celor arătate s-a construit curba $\ln \eta_r$ —C pentru avivajul 1210, folosind un viscozimetru Cannon-Fenske cu capilară $k \approx 0{,}01$ (fig. 2). Etalonarea s-a efectuat la temperatura constantă de $25 \pm 0{,}1°C$, utilizînd în acest scop o baie termostatată de tip Tamson.

În abscisă s-au trecut concentrațiile exprimate ca substanță activă conținută în pasta de avivaj (pasta de avivaj 1210 are un conținut de circa 50% umiditate).

Pe ultima porțiune a curbei, începînd de la concentrații de 2,5% în sus se observă o ușoară inflexiune, ceea ce înseamnă că factorul k' din ecuația (9) își modifică valoarea. Acest lucru poate fi pus pe seama modificării volumului relativ efectiv al particulelor V, legat probabil de fenomenele de agregare a particulelor ce au loc peste o anumită concentrație.

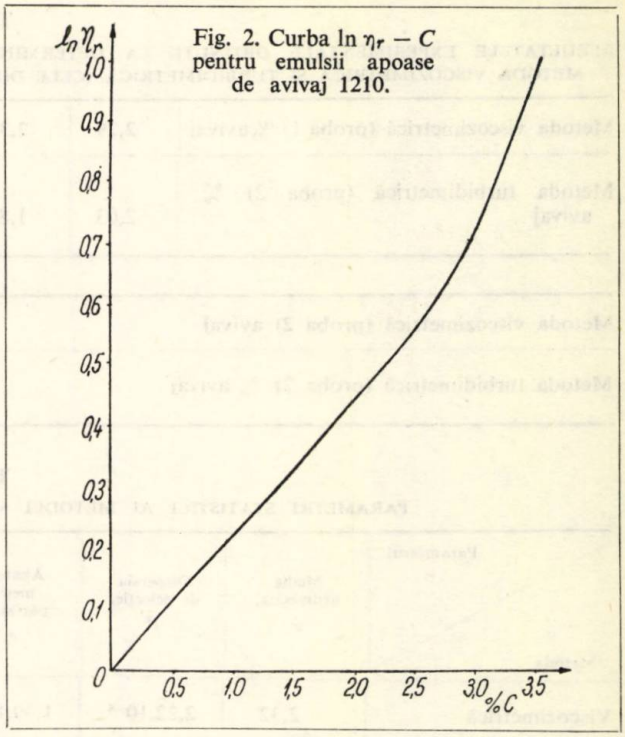


Fig. 2. Curba $\ln \eta_r - C$ pentru emulsii apoase de avivaj 1210.

Se observă că factorul de sensibilitate $\Delta C/\Delta P < 1$ pe tot intervalul de concentrații studiat, dar pentru intervalul 2—3,5% (intervalul utilizat de fapt în băile de avivare), metoda prezintă o sensibilitate mărită.

Pe baza curbei astfel obținute se pot efectua determinări curente, utilizînd aceleași condiții de lucru. Durata unei determinări este de circa 5 min.

De menționat că determinările nu sînt legate de un anumit viscozimetru, deoarece este vorba nu de valoarea absolută a viscozității, ci de viscozitatea relativă, în raport cu apa.

Metoda poate fi extinsă și pentru alte tipuri de avivaj, în condițiile trasării unei curbe noi de etalonare.

Pentru determinările curente poate fi utilizată de asemenea și curba $\eta_r - C$ (fig. 3).

Parametrii statistici ai metodei. Discuții

În scopul verificării preciziei metodei viscozimetrice s-au calculat parametrii statistici ai acesteia, comparativ cu metoda turbidimetrică.

Calculele au fost efectuate prin metode cunoscute [17]. În tabelul 1 sînt prezentate datele primare, pe baza cărora au fost obținute rezultatele din tabelul 2.

Lipsa de sensibilitate a metodei turbidimetrice în intervalul de concentrații mai mari ca 1% se reflectă și într-o precizie mai mică, comparativ cu metoda viscozimetrică. Intervalele de încredere pentru valori individuale sînt mult prea mari în cazul metodei turbidimetrice, pentru ca aceasta, să poată servi drept bază unui control tehnologic eficient. Acest parametru este foarte important în cazul de față deoarece controlul se bazează numai pe valori individuale, neavînd la dispoziție timpul necesar pentru efectuarea unui șir de determinări.

Tabelul 1

REZULTATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA DETERMINAREA CONCENTRAȚIEI DE AVIVAJ DIN BĂILE DE AVIVARE PRIN METODA VISCOZIMETRICĂ ȘI TURBIDIMETRICĂ. (CELE DOUĂ SERII DE REZULTATE AU FOST OBȚINUTE PE PROBE DIFERITE)

Metoda viscozimetrică (proba 1) % avivaj	2,29	2,31	2,31	2,32	2,32	2,32	2,32	2,35
Metoda turbidimetrică (proba 2) % avivaj	2,03	1,87	2,03	1,87	1,80	1,80	1,80	1,80

Metoda viscozimetrică (proba 2) avivaj	2,32	2,32	2,32	2,32	2,35	2,32
Metoda turbidimetrică (proba 2) % avivaj	1,87	1,80	1,87	1,80	1,80	1,85

Tabelul 2

PARAMETRI STATISTICI AI METODEI VISCOZIMETRICE ȘI METODEI TURBIDIMETRICE

Parametrul / Metoda	Media aritmetică, $\bar{x}$	Dispersia de selecție, s^2	Abaterea medie pătratică, s	Abaterea medie a mediei de selecție, $s_{\bar{x}}$	Coeficient de variație, $C\%$	Interval de încredere pentru valoarea medie	Interval de încredere pentru valori individuale
Viscozimetrică	2,32	$2,22.10^{-4}$	$1,49.10^{-2}$	$0,4.10^{-2}$	0,64	2,31—2,33	2,28—2,37
Turbidimetrică	1,86	65, 4.10^{-4}	$8,08.10^{-2}$	$2,2.10^{-2}$	4,35	1,72—1,92	1,61—2,10

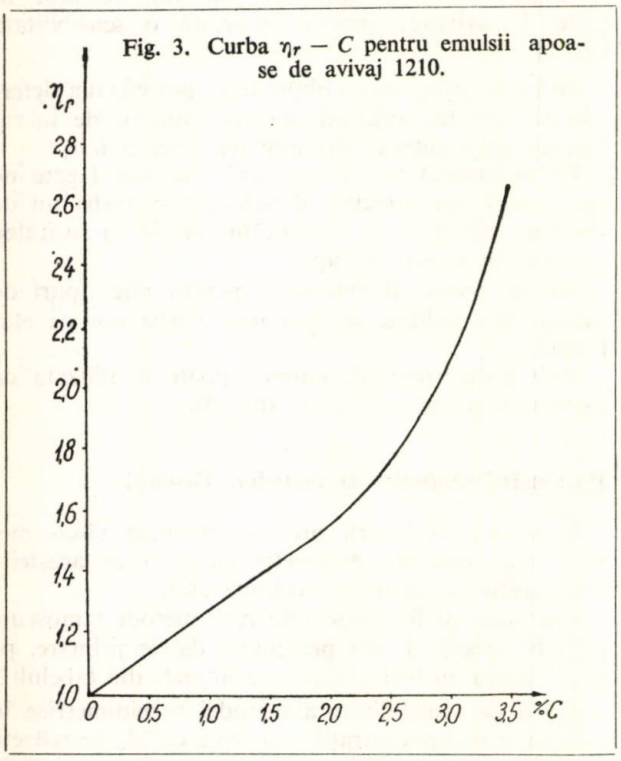


Fig. 3. Curba $\eta_r - C$ pentru emulsii apoase de avivaj 1210.

Concluzii

S-a pus la punct o metodă simplă, rapidă, sensibilă și precisă pentru analiza avivajului din băile de avivare a fibrelor acrilice, bazată pe determinarea viscozității relative a emulsiilor. Metoda poate fi utilizată cu succes în cazul substanțelor neionogene, sau chiar în cazul unor amestecuri de substanțe neionogene cu mici cantități de substanțe ionogene, putînd fi extinsă și pentru alte avivajuri de acest tip. Nu se recomandă în cazul substanțelor ionogene, din cauza apariției efectului electrovîscos. Substanțele ionogene ar putea fi analizate foarte bine pe baza variației proprietăților electrice ale emulsiilor acestora cu concentrația (de exemplu pe baza variației conductivității electrice). În momentul de față nu se folosesc însă astfel de substanțe la avivarea fibrelor acrilice. Aplicarea metodei nu necesită dotări suplimentare cu aparatură (aparatura folosită se află deja în dotarea laboratoarelor) și nici reactivi costisitori, fiind deci avantajoasă și din punct de vedere economic.

Bibliografie

1. Grindea, M., Zeidman, R., Industria textilă, **22**, 1971, nr. 6, p. 348.
2. Krentz, V., Sodnik, M., Textil Praxis, **26**, nr. 3, 1971, p. 168.
3. Kohlhepp, E., Rieber, M., Chemiefasern u. Textil-Anwendungstecknik, 9, 1971, p. 791.
4. Nikonova, E. A., Him. volokna, nr. 3, 1970, p. 36.
5. Androssow, V. F., Deutsche Textil-Technik, **20**, 1970, nr. 5, p. 283.
6. Bobeth, W., Ruppe, D., Faserforsch. u. Textiltechnik, **21**, nr. 7, 1970, p. 271.
7. Filinkovskaia, E. F., Serebriakova, E. G., Substanțe auxiliare în industria de fibre chimice (în l. rusă) Ed. „Himia", Moscova, 1970.
8. Anastasiu, S., Jelescu, E., Detergenți și alți agenți de suprafață, Ed. tehnică. București, 1968.
9. Henz, I. P., Electricitatea statică de prelucrarea fibrelor chimice (în l. rusă). Ed. „Liogkaia industria", Moscova, 1966.
10. Pakșver, A. B., Konkin, A. A. Controlul fabricării fibrelor chimice (în l. rusă), Ed. „Himia", Moscova, 1967.
11. Sinoda, K., Nakagawa, T., Tamamusi, B., Isemura, T., Substanțe superficial-active coloidale (l. rusă), Ed. „Himia" Moscova, 1966.
12. Ialina, I. Emulsiile și aplicațiile lor tehnice, Ed. tehn., București, 1961.
13. Daradics, L., Chimie analitică, **2**, 1972, nr. 1, p. 14.
14. König, H., Fresenius. Zeitschrift für analytische Chemie, **251**, nr. 6, 1970, p. 368.
15. Crișan, I. A., Rev. chim. analitică, **1**, 1971, nr. 2, p. 81.
16. * * * Metode fizice de analiză în chimia analitică, C.D.I.C.P., vol. VI, 1970, p. 178.
17. Ceaușescu, D., Tratarea statistică a datelor chimico-analitice, Ed. tehnică București, 1973.

◇ ◇ ◇

VALERICĂ DUMITRESCU
NINA DUMITRESCU

Studiul spectrofotometric al formării complecşilor molibdenului cu reactivi polifenolici

D. C. 543. 422. 062: 546. 77

The reaction of the molybdenum with polyphenol reagents: 2,3,4-trihydroxypropionphenone, 2,3,4-trihydroxybenzophenone, 3,4,5,3',4',-pentaoxybenzophenone and 3,4,5,2',3',4'-hexahydroxybenzophenone, in the weakly acid medium, for the determination of the stability constants, has been studied. The spectrophotometric methods for the polyphenols determinations have been proposed.

Ionii MoO_4^{2-} în mediu slab acid sau neutru, reacţionează cu reactivii polifenolici, care conţin două grupări oxidril în poziţii învecinate, formînd complecşi coloraţi în galben. Aceşti reactivi sînt folosiţi la determinarea spectrofotometrică a molibdenului [1—8].

În prezenta lucrare se studiază spectrofotometric reacţia molibdenului cu următorii reactivi polifenolici: 2, 3, 4-trihidroxipropionfenonă, 2, 3, 4-trihidroxibenzofenonă, 3, 4, 5, 3′, 4′-pentaoxibenzofenona şi 3, 4, 5, 2′, 3′, 4′-hexahidroxibenzofenonă, în vederea determinării constantelor de echilibru ale complecşilor formaţi. De asemenea se studiază condiţiile în care se pot determina reactivii polifenolici utilizaţi. Aceşti reactivi polifenolici au fost folosiţi la determinarea spectrofotometrică a molibdenului în sistem binar [9—11] şi în sistem ternar [12].

Din analiza curbelor Job pentru soluţii izomolare [9 — 11], reiese că raportul molar de combinare molibden/reactiv este de 1/2. Mecanismul posibil de reacţie poate fi scris astfel:

$$MoO_4^{2-} + 2H_nL \leftrightarrows MoO_2(H_{n-2}L)_2^{2-} + 2H_2O \qquad (1)$$

Dacă se consideră ecuaţia generală:

$$M + nL \rightleftarrows ML_n \qquad (2)$$

se poate scrie

$$K_n = \frac{A}{\varepsilon\left(C_M - \frac{A}{\varepsilon}\right)\left(C_L - \frac{nA}{\varepsilon}\right)^n}, \qquad (3)$$

unde:

K_n este constanta de stabilitate a echilibrului (2);
C_M — concentraţia totală a metalului M;
C_L — concentraţia totală a ligandului L;
ε — absorbţia molară a speciei ML_n;
A — absorbţia optică.

Ecuaţia (3) se poate folosi la analiza spectrofotometrică a formării complecşilor, dacă ecuaţia generală (2) reprezintă singurul echilibru care există în soluţie. De asemenea componenţii M şi L să nu absoarbă sau să absoarbă puţină lumină iar complexul ML_n să fie singura specie care să absoarbă lumina.

Ecuaţia (3) poate fi transformată într-o formă mai simplă cînd unul din componenţi este folosit în mare exces. În cazul în care $C_M \gg A/\varepsilon$ ecuaţia (3) devine:

$$K_n = \frac{A}{\varepsilon C_M\left(C_L - \frac{nA}{\varepsilon}\right)^n}$$

$$\left(C_L - \frac{nA}{\varepsilon}\right)^n = \frac{A}{\varepsilon C_M K_n}$$

$$C_L - \frac{nA}{\varepsilon} = \sqrt[n]{\frac{A}{\varepsilon \cdot C_M K_n}}$$

$$C_L = \sqrt[n]{\frac{A}{\varepsilon \cdot C_M K_n}} + \frac{nA}{\varepsilon}$$

$$C_L \sqrt[n]{\frac{C_M}{A}} = \sqrt[n]{\frac{1}{\varepsilon K_n}} + \frac{nA}{\varepsilon}\sqrt[n]{\frac{C_M}{A}}$$

$$C_L \sqrt[n]{\frac{C_M}{A}} = \sqrt[n]{\frac{1}{\varepsilon K_n}} + \frac{n\sqrt[n]{C_M \cdot A^{n-1/n}}}{\varepsilon} \qquad (4)$$

În cazul în care $C_L \gg nA/\varepsilon$ în mod analog se ajunge la expresia:

$$\frac{C_M C_L^n}{A} = \frac{1}{\varepsilon K_n} + \frac{C_L^n}{\varepsilon} \qquad (5)$$

Expresiile (4) şi (5) se folosesc pentru determinarea grafică a constantei de stabilitate K_n şi a coeficientului molar de absorbţie ε din intersecţia dreptei cu ordonata şi din tangenta la dreaptă.

Reprezentarea grafică a ecuaţiilor (4) şi (5) corespunde unei drepte pentru cazul în care n reprezintă cifra de coordinaţie a ligandului. Pentru alte valori reprezentarea grafică a ecuaţiilor (4) şi (5) corespunde unor curbe.

În toate determinările efectuate autorii au studiat formarea complecşilor în soluţie, cu exces de molibdat. Nu s-a lucrat în exces de reactiv deoarece în această situaţie există posibilitatea ca reactivul să se oxideze, neexistînd în sistem nici un reducător. Pentru de-

terminări s-au folosit soluţii-tampon acid acetic — acetat de sodiu de diferite *p*H-uri. Valorile *p*H-ului soluţiilor-tampon au fost identice cu valorile *p*H-ului soluţiilor-tampon folosite la determinarea constantelor de instabilitate prin metoda Job, pentru aceleaşi echilibre. Tăria ionică a soluţiilor este aceea dată de tampon. S-au folosit soluţii de molibdat de sodiu cu titru cunoscut şi soluţii de reactivi proaspăt preparate. Determinările spectrofotometrice au fost efectuate la un spectrofotometru Beckman DB şi la un spectrofotometru Spekol Carl Zeiss-Jena, iar *p*H-ul s-a măsurat la un *p*H-metru MV-11S Clamann & Grahnert.

Studiul spectrofotometric al formării complexului molibden-2,3,4-trihidroxipropionfenonă

Determinările spectrofotometrice s-au efectuat la *p*H 5,6 utilizîndu-se un tampon acid acetic—acetat de sodiu. S-a lucrat cu exces de molibdat de sodiu.

Complexul molibdenului cu reactivul 2, 3, 4-trihidroxipropionfenonă are o absorbţie continuă, la lungimi de undă mai mici de 500 nm. Absorbţia optică creşte cu descreşterea lungimii de undă. Determinările spectrofotometrice s-au efectuat la lungimea de undă de 450 nm. La această lungime de undă absorbţia optică a reactivului este nulă. Se poate determina reactivul 2,3,4-trihidroxipropionfenonă, în domeniul de concentraţii (1,5—4) $\cdot 10^{-4}$ M, la lungimea de undă de 450 nm. În acest domeniu, lucrînd cu o concentraţie de molibdat 10^{-2} M, absorbţia optică este direct proporţională cu concentraţia în reactiv.

Transformarea grafică a ecuaţiei (4) dă o linie dreaptă pentru $n = 2$, confirmînd raportul de combinare obţinut prin metoda Job. Pentru $n = 2$ ecuaţia (4) devine:

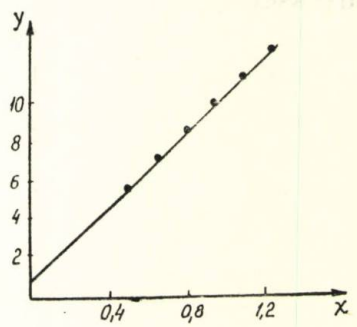


Fig. 1. Reprezentarea liniară pentru determinarea lui K_2 în sistemul molibden-2, 3,4-trihidroxipropionfenonă; $X = 2\sqrt{C_M \cdot A} \cdot 10$; $Y = C_L\sqrt{C_M/A} \cdot 10^5$

$$C_L\sqrt{\frac{C_M}{A}} = \sqrt{\frac{1}{\varepsilon \cdot K_2}} + \frac{2\sqrt{C_M \cdot A}}{\varepsilon} \qquad (6)$$

Datele privind studiul spectrofotometric al determinării constantei de stabilitate prin această metodă sînt trecute în tabelul 1. În figura 1 sînt prezentate grafic aceste valori conform ecuaţiei (6), în vederea determinării constantei K_2. Din acest grafic rezultă:

$$\frac{1}{\varepsilon} = 9 \cdot 10^{-4} \qquad \frac{1}{K_2} = 1{,}1 \cdot 10^{-7}$$

$$\frac{1}{\varepsilon K_2} = 10^{-10} \qquad K_2 = 9 \cdot 10^6$$

Tabelul 1

C_M	C_L	$A_{450\ nm}$	$C_L\sqrt{C_M/A}$	$2\sqrt{C_M \cdot A}$
$1{,}0.10^{-2}$	$1{,}5.10^{-4}$	0,070	$5{,}65.10^{-5}$	$0{,}528.10^{-1}$
$1{,}2.10^{-2}$	$2{,}0.10^{-4}$	0,093	$7{,}18.10^{-5}$	$0{,}668.10^{-1}$
$1{,}4.10^{-2}$	$2{,}5.10^{-4}$	0,120	$8{,}52.10^{-5}$	$0{,}820.10^{-1}$
$1{,}6.10^{-2}$	$3{,}0.10^{-4}$	0,145	$9{,}93.10^{-5}$	$0{,}962.10^{-1}$
$1{,}8.10^{-2}$	$3{,}5.10^{-4}$	0,170	$11{,}37.10^{-5}$	$1{,}106.10^{-1}$
$2{,}0.10^{-2}$	$4{,}0.10^{-4}$	0,200	$12{,}64.10^{-5}$	$1{,}264.10^{-1}$

Tabelul 2

C_M	C_L	$A_{450\ nm}$	$C_L\sqrt{C_M/A}$	$2\sqrt{C_M \cdot A}$
$1{,}0.10^{-2}$	$2{,}0.10^{-4}$	0,180	$4{,}70.10^{-5}$	$0{,}848.10^{-1}$
$1{,}2.10^{-2}$	$2{,}5.10^{-4}$	0,225	$5{,}75.10^{-5}$	$1{,}040.10^{-1}$
$1{,}4.10^{-2}$	$3{,}0.10^{-4}$	0,270	$6{,}81.10^{-5}$	$1{,}220.10^{-1}$
$1{,}5.10^{-2}$	$3{,}5.10^{-4}$	0,320	$7{,}56.10^{-5}$	$1{,}380.10^{-1}$
$1{,}6.10^{-2}$	$4{,}0.10^{-4}$	0,365	$8{,}36\ 10^{-5}$	$1{,}520.10^{-1}$
$1{,}7.10^{-2}$	$4{,}5.10^{-4}$	0,410	$9{,}13.10^{-5}$	$1{,}660.10^{-1}$
$1{,}8.10^{-2}$	$5{,}0.10^{-4}$	0,460	$9{,}85.10^{-5}$	$1{,}820.10^{-1}$
$2{,}0.10^{-2}$	$5{,}5.10^{-4}$	0,515	$10{,}67.10^{-5}$	$2{,}020.10^{-1}$

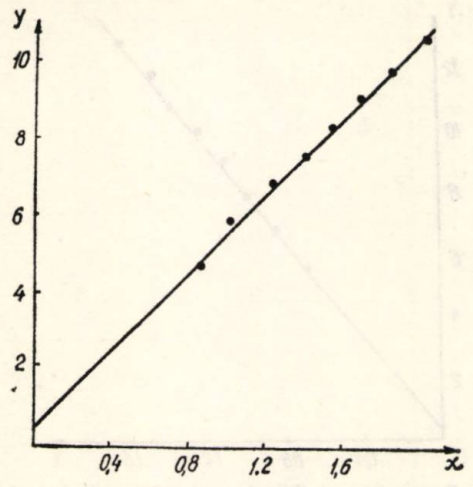


Fig. 2. Reprezentarea liniară pentru determinarea lui K_2 în sistemul molibden-2,3,4-trihidroxibenzofenonă.

Studiul spectrofotometric al formării complexului molibden-2,3,4-trihidroxibenzofenonă

Determinările spectrofotometrice s-au efectuat la un *p*H 4,63, utilizînd tampon acid acetic — acetat de sodiu. La acest *p*H şi lungimi de undă mai mari de 450 nm absorbţia optică a reactivului este zero. Creşterea cantităţilor de reactiv şi molibdat în domeniul C_L — (2—5, 5) · 10^{-4} M şi C_M — (1—2) ·10^{-2}M determină o creştere a absorbţiei. Determinările spectrofotometrice s-au efectuat la lungimea de undă de 450 nm.

Variaţia absorbţiei optice este direct proporţională cu concentraţia în reactiv în domeniul (2—5,5) ·10^{-4}M lucrînd la 450 nm şi exces de molibdat. Ecuaţia (4) dă o linie dreaptă numai pentru $n = 2$. Datele privind studiul spectrofotometric în sistemul molibden 2,3,4-trihidroxibenzofenonă în vederea determinării constantei de stabilitate sînt trecute în tabelul 2, iar în figura 2 sînt reprezentate aceste date.
Din figura 2 rezultă:

$$\frac{1}{\varepsilon} = 5{,}4.10^{-4}; \qquad \frac{1}{K_2} = 0{,}16.10^{-7}$$

$$\frac{1}{\varepsilon K_2} = 9 \cdot 10^{-12} \qquad K_2 = 6{,}2 \cdot 10^{7}$$

Studiul spectrofotometric al formării complexului molibden-3,4,5,3′,4′-pentaoxibenzofenonă

În determinări s-a folosit o soluţie-tampon acid acetic—acetat de sodiu cu *p*H 5,6. La acest *p*H şi lungimi de undă mai mari de 470 nm absorbţia optică a reactivului este zero. Creşterea concentraţiilor de reactiv şi molibdat în domeniul C_L — (0,5—4) ·10^{-4}M şi C_M — (0,6—2) ·10^{-2}M determină o creştere a absorbţiei optice a complexului format. Variaţia absorbţiei optice este direct proporţională cu concentraţia în reactiv în domeniul (0,5—4) ·10^{-4}M, lucrînd la 470 nm şi exces de molibdat (2 ·10^{-2}M). Ecuaţia (4) dă o linie dreaptă numai pentru $n = 2$.

Datele privind studiul spectrofotometric în sistemul molibden-3,4,5,3′,4′-pentaoxibenzofenonă în vederea determinării constantei de stabilitate sînt trecute în tabelul 3 şi în figura 3.

Din figura 3 rezultă:

$$\frac{1}{\varepsilon} = 4{,}64 \cdot 10^{-4}; \qquad \frac{1}{K_2} = 0{,}327 \cdot 10^{-7}$$

$$\frac{1}{\varepsilon K_2} = 12{,}25 \cdot 10^{-12} \qquad K_2 = 3{,}05.10^{7}$$

Studiul spectrofotometric al formării complexului molibden-3,4,5,2′,3′,4′-hexahidroxibenzofenonă

În determinări s-a folosit o soluţie-tampon acid acetic — acetat de sodiu de *p*H 5,42. Absorbţia optică a reactivului este zero la lungimea de undă de 500 nm. Absorbţia optică a complexului format creşte odată cu creşterea concentraţiei molibdenului şi a reactivului şi cu micşorarea lungimii de undă. Absorbţia optică este direct proporţională cu concentraţia în reactiv în domeniul (2—5,5) ·10^{-4}M lucrînd la lungimea de undă de 500 nm şi exces de molibdat (2 ·10^{-2}M).

Ecuaţia (4) dă o linie dreaptă pentru $n = 2$. Datele privind studiul spectrofotometric în sistemul molibden-3,4,5,2′,3′,4′-hexahidroxibenzofenonă, în vederea determinării constantei de instabilitate sînt trecute în tabelul 4.

În figura 4 sînt reprezentate grafic aceste date conform ecuaţiei (6). Din acest grafic rezultă:

$$\frac{1}{\varepsilon} = 7{,}77 \cdot 10^{-4}; \qquad \frac{1}{K_2} = 2{,}6 \cdot 10^{-8}$$

$$\frac{1}{\varepsilon K_2} = 20{,}25 \cdot 10^{-12} \qquad K_2 = 3{,}84 \cdot 10^{7}$$

Tabelul 3

C_M	C_L	$A_{470\,nm}$	$C_L\sqrt{C_M/A}$	$2\sqrt{C_M \cdot A}$
$0{,}6.10^{-2}$	$0{,}5.10^{-4}$	0,05	$1{,}73.10^{-5}$	$0{,}346.10^{-1}$
$0{,}8.10^{-2}$	$1{,}0.10^{-4}$	0,10	$2{,}83.10^{-5}$	$0{,}566.10^{-1}$
$1{,}0.10^{-2}$	$1{,}5.10^{-4}$	0,15	$3{,}87.10^{-5}$	$0{,}774.10^{-1}$
$1{,}2.10^{-2}$	$2{,}0.10^{-4}$	0,21	$4{,}76.10^{-5}$	$1{,}000.10^{-1}$
$1{,}4.10^{-2}$	$2{,}5.10^{-4}$	0,26	$5{,}80.10^{-5}$	$1{,}200.10^{-1}$
$1{,}6.10^{-2}$	$3{,}0.10^{-4}$	0,31	$6{,}75.10^{-5}$	$1{,}420.10^{-1}$
$1{,}8.10^{-2}$	$3{,}5.10^{-4}$	0,37	$7{,}70.10^{-5}$	$1{,}630.10^{-1}$
$2{,}0.10^{-2}$	$4{,}0.10^{-4}$	0,42	$8{,}72.10^{-5}$	$1{,}830.10^{-1}$

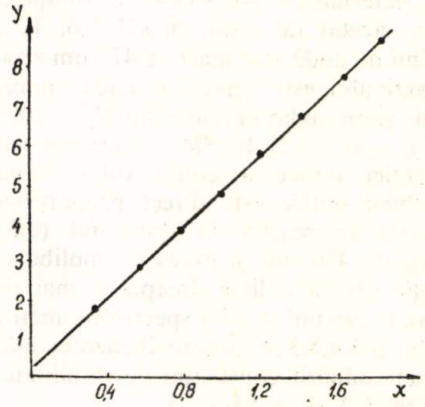


Fig. 3. Reprezentarea liniară pentru determinarea lui K_2 în sistemul molibden-3,4,5,3′,4′-pentaoxibenzofenonă.

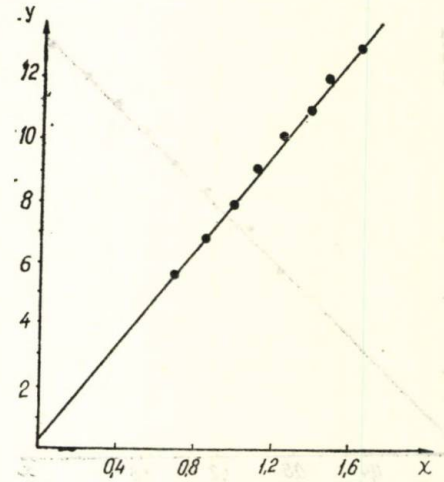


Fig. 4. Reprezentarea liniară pentru determinarea lui K_2 în sistemul molibden-3,4,5,2′,3′,4′-hexahidroxibenzofenonă.

Tabelul 4

C_M	C_L	$A_{500\,nm}$	$C_L\sqrt{C_M/A}$	$2\sqrt{C_M \cdot A}$
$1{,}0.10^{-2}$	$2{,}0.10^{-4}$	0,122	$5{,}72.10^{-5}$	$0{,}698.10^{-1}$
$1{,}2.10^{-2}$	$2{,}5.10^{-4}$	0,155	$6{,}95.10^{-5}$	$0{,}862.10^{-1}$
$1{,}4.10^{-2}$	$3{,}0.10^{-4}$	0,185	$8{,}22.10^{-5}$	$1{,}060.10^{-1}$
$1{,}5.10^{-2}$	$3{,}5.10^{-4}$	0,215	$9{,}24.10^{-5}$	$1{,}134.10^{-1}$
$1{,}6.10^{-2}$	$4{,}0.10^{-4}$	0,245	$10{,}22.10^{-5}$	$1{,}250.10^{-1}$
$1{,}7.10^{-2}$	$4{,}5.10^{-4}$	0,280	$11{,}07.10^{-5}$	$1{,}380.10^{-1}$
$1{,}8.10^{-2}$	$5{,}0.10^{-4}$	0,314	$11{,}95.10^{-5}$	$1{,}500.10^{-1}$
$2{,}0.10^{-2}$	$5{,}5.10^{-4}$	0,350	$13{,}13.10^{-5}$	$1{,}670.10^{-1}$

Tabelul 5

COMPARAȚIE ÎNTRE CONSTANTELE DE INSTABILITATE DETERMINATE PRIN METODE DIFERITE

Reactivul folosit	Valorile constantelor de instabilitate, K_2	
	metoda I*	metoda II**
2,3,4-trihidroxipropionfenonă	$1{,}05.10^{-7}$	$1{,}1.10^{-7}$
2,3,4-trihidroxibenzofenonă	$1{,}08.10^{-6}$	$0{,}16.10^{-7}$
3,4,5,3′,4′-pentaoxibenzofenonă	$0{,}62.10^{-7}$	$0{,}32.10^{-7}$
3,4,5,2′,3′,4′-hexahidroxibenzofenonă	$2{,}42.10^{-8}$	$2{,}60.10^{-8}$

* Metoda Job
** Metoda grafică

În urma analizei datelor din această lucrare se pot trage următoarele concluzii:

— în mediu slab acid, *p*H 4,6 — 5,6 lucrînd cu exces de molibdat de sodiu se pot determina cantitativ reactivii polifenolici studiați;

— chiar în exces de molibdat, la aceste valori de *p*H, nu se formează complexul cu raportul de combinare 1/1, ci complexul cu raportul de combinare molibden/reactiv egal 1/2, cu structura probabilă $[MoO_2L_2]^{2-}$. Acest raport a rezultat și din utilizarea metodei variațiilor continue a lui Job;

— valorile constantelor de instabilitate, cu excepția sistemului molibden-2,3,4-trihidroxibenzofenona, sînt apropiate ca mărime, utilizînd două metode diferite de determinare, după cum reiese din tabelul 5.

Bibliografie

1. Seifter, S., Novic, B., Anal. chem. **23**, 1951, p. 188.
2. Haight, G. P. Jr., Paragamian, V., Anal. chem. **32**, 1960, p. 642.
3. Halmekoski, J., Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. AII, 64, 1959, p. 96.
4. Sapiro, M. Ia., Zh. Anal. Khim. **6**, 1951, p. 371.
5. Yoe, J. H., Armstrong, A. R., Anal. chem., **19**, 1947, p. 101.
6. Will, F., Yoe, J. H., Anal. Chim. Acta, **8**, 1953, p. 546.
7. Yoe, J. H., Will, F., Anal. Chim. Acta, **6**, 1952, p. 450.
8. Buchwald, H., Richardson, E., Talanta, **9**, 1962, p. 631.
9. Popa, Gr., Dumitrescu, V., Rev. de chim. anal., **1**, nr. 4, 1971, p. 215.
10. Popa, Gr., Dumitrescu, V., Dumitrescu, N., Végh, B., Rev. Chim., **26**, nr. 2, 1975, p. 160.
11. Popa, Gr., Dumitrescu, V., Dumitrescu, N., Gaivoronschi, B., Rev. Chim. **24**, nr. 8, 1973, p. 635.
12. Popa, Gr., Dumitrescu, V., Rev. Chim. **26**, nr. 9, 1975, p. 761.

▲ ▲ ▲

AGNES BLAZSEK-BODÓ
VIORICA SIMÓ
ILONA KISS

Dozarea derivaţilor benzodiazepinici prin reacţii de diazotare

D.C. 66.095.834

The authors have dosed Napoton and Nitrazepam in μg amounts by spectrophotometric methods and in mg amounts through nitritometric titrations, respectively. In order to dose 2-Cl,5-aminobenzophenone obtained through Napoton hydrolysis, in addition to DNED, they also suggest to use 8-oxyquinoline as a coupling reagent. 2,5-diaminobenzophenone obtained by Nitrazepam hydrolysis was determined photometrically after diazotization and DNED coupling. For both substances a direct nitritometric titration method has been worked out, determining the equivalence point biamperometrically.

Din anul 1960, anul introducerii derivaţilor benzodiazepinici în terapie, s-au impus în medicaţia curentă 11 derivaţi din această grupă de substanţe, dintre care oficial la noi în ţară, sînt: Napotonul, Diazepamul şi Nitrazepamul. Dintre aceştia, Napotonul şi Nitrazepamul furnizează după hidroliză amine primare diazotabile, iar Diazepamul o amină secundară.

Reacţia de hidroliză a fost studiată pe larg de Mayer şi colab. [1,2], Oelschläger şi colab. [3] şi Pribilla [4], care au separat şi identificat cromatografic produşii obţinuţi. S-a constatat că hidroliza derivaţilor benzodiazepinici depinde de mediu şi de condiţiile de reacţie [5]. În scopul dozărilor prin diazotare se poate folosi numai acea metodă de hidroliză care decurge cantitativ şi duce la un singur produs diazotabil, un derivat de benzofenonă.

Partea experimentală

Hidroliza derivaţilor benzodiazepinici

În mediu acid Napotonul hidrolizează formînd 2-amino-5-Cl-benzofenonă. Hidroliza se realizează astfel: 0,1 g Napoton se tratează cu 40 ml HCl 6 N şi se fierbe 30 min la reflux. Se completează la semn într-un balon cotat de 100 ml cu HCl 6 N.1 ml din această soluţie conţine 1 ml clordiazepoxid (Napoton) hidrolizat.

În urma hidrolizei Nitrazepamului cu HCl 6 N se formează o substanţă insolubilă în soluţia acidă. Pentru a reduce gruparea $—NO_2$ şi pentru a obţine substanţe solubile în mediul dat, autorii propun o metodă de hidroliză reductivă: 0,100 g Nitrazepam se tratează cu 50 ml HCl concentrat şi se încălzeşte pe baie de apă timp de o oră. Se adaugă în exces pulbere de zinc; soluţia devine galbenă. Adăugarea zincului se continuă pînă ce coloraţia soluţiei dispare complet. În urma hidrolizei reductive se formează 2,5-diaminobenzofenonă. Soluţia incoloră se filtrează şi se completează cu apă la 100 ml.1 ml din soluţia de bază conţine 1 mg Nitrazepam hidrolizat.

Dozări spectrofotometrice prin diazotare şi cuplare

Dozarea spectrofotometrică a derivaţilor benzodiazepinici poate fi realizată după hidroliză prin diazotare şi cuplarea sării de diazoniu cu N-1-naftiletilendiamină, 2HCl (reactivul Bratton-Marshall, DNED) [6—9], α-naftol [10] şi timol [11]. În afară de substanţele de cuplare menţionate, se propune şi utilizarea 8-oxichinolinei cu care se obţine o coloraţie stabilă, cu intensitate şi sensibilitate mare. Drept rezultat al experienţelor efectuate, se propune următoarea tehnică de lucru: din soluţiile de bază se pipetează volume corespunzătoare unor cantităţi cuprinse între 0,1 şi 100 μg amină aromatică hidrolizată într-un balon cotat de 25 ml. Se asigură *p*H-ul acid prin adăugarea a 1 ml HCl 6 N, apoi a 1 ml soluţie de $NaNO_2$ 1%. Probele se răcesc într-o baie cu amestec de gheaţă şi sare timp de 5 min după care se îndepărtează excesul de acid azotos prin adăugarea a 1 ml soluţie de sulfamat de amoniu saturat la rece, sau a 1 g uree cristalizată. Se agită probele puternic, pînă ce nu se mai degajă bule de azot. Se adaugă 1 ml reactiv de cuplare şi se completează la semn cu apă distilată.

În cazul utilizării 8-oxichinolinei, înaintea adăugării reactivului de cuplare, soluţia se alcalinizează cu NaOH 10%. Lungimea de undă corespunzătoare absorbţiei maxime a coloraţiei obţinute, sensibilitatea şi domeniul de valabilitate a legii Lambert-Beer sînt trecute în tabelul 1.

Dozarea spectrofotometrică tratată poate fi aplicată conform tehnicii de lucru prevăzute şi în cazul dozării principiilor active din forme farmaceutice.

Microdozare biamperometrică prin titrare nitritometrică

Reactivii şi aparatura

Soluţie de $NaNO_2$ 0,01 M
KBr solid
HCl 1 N
"Dead Stop titrimeter" Type OP 402, 2 electrozi de Pt; suprafaţa electrozilor 1 cm^2; distanţa dintre electrozi 1 cm.

Modul de lucru

Se pipetează cantităţi cunoscute din soluţiile de bază obţinute după hidroliza Napotonului şi hidroliza reductivă a Nitrazepamului (între 0,5 şi 10,0 mg). Se completează cu HCl 1N la aproximativ 20 ml. Se adaugă 1 g KBr şi se titrează cu $NaNO_2$ 0,01 M, asigurînd agitare uniformă cu un agitator magnetic. Între electrozi se stabileşte un potenţial de 300 mV.

Discuţia rezultatelor

Dozările spectrofotometrice bazate pe diazotare şi cuplare prezintă unele deficienţe, datorită cărora

Tabelul 1

DOZAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A BENZODIAZEPINELOR PRIN DIAZOTARE ŞI CUPLARE

Substanţa de dozat	Reactiv de cuplare	λ max, nm	Sensibilitate, μg	Domeniul de valabilitate a legii Lambert-Beer, μg
Napoton hidrolizat (2-amino-5-Cl-benzofenonă)	α-naftilamină (sol. alcoolică 0,2%)	530	1,0	1—20
	N-1-naftiletilendiamină. HCl (sol. apoasă 0,3%)	550	5,0	10—60
	8-oxichinolină (sol. alcoolică 0,1%)	510	0,1	10—200
Nitrazepam hidrolizat (2,5-diaminobenzofenonă)	N-1-naftiletilendiamină. HCl	570	0,1	10—100

determinările sînt mai greu reproductibile. Diazotarea trebuie efectuată la o temperatură cuprinsă între 0 şi 5°C; la temperaturi mai ridicate sarea de diazoniu se descompune. Reacţia de diazotare şi cuplare decurge în timp şi la o anumită aciditate bine determinată a soluţiei. Aciditatea optimă diferă de la o amină la alta. Pentru formarea cantitativă a sării de diazoniu trebuie asigurat un mic exces de acid azotos. Un exces prea mare însă duce la formarea unor reacţii secundare, cum ar fi formarea unor compuşi coloraţi cu reactivul, sau reacţii secundare de cuplare între amina diazotată şi amina încă nereacţionată. Aceste reacţii secundare se pot înlătura prin îndepărtarea totală a excesului de HNO_2 după diazotare.

Dintre reactivii de cuplare încercaţi de autori 8-oxichinolina s-a dovedit a fi mai corespunzătoare decît reactivul DNED indicat în literatură pentru dozarea Napotonului. Spre deosebire de acest reactiv, 8-oxichinolina nu reacţionează cu excesul de HNO_2. Intensitatea coloraţiei obţinută prin cuplarea reactivului cu 2-amino,-5-Cl-benzofenona diazotată arată o liniaritate într-un domeniu de 10—200 μg, avînd o sensibilitate de 0,1 μg.

S-a constatat că reacţia de diazotare este aplicabilă printr-o reacţie directă de titrare, dacă se măreşte viteza reacţiei prin folosirea catalizatorului de KBr, asigurînd sesizarea sensibilă, biamperometrică a punctului de echivalenţă [12—14]. Influenţa tensiunii aplicate la electrozi, aciditatea soluţiei, concentraţia catalizatorului au fost cercetate, elaborînd o tehnică adecvată dozării hidrolizatului derivaţilor benzodiazepinici.

Reprezentînd grafic modificarea intensităţii curentului (μA) în funcţie de cantitatea de soluţie de $NaNO_2$ 0,01 M adăugat, se obţin curbe de titrare biamperometrice de tipul celor reprezentate în figura 1 şi 2. Curbele de titrare indică o mare sensibilitate a sesizării punctului de echivalenţă, fiind dozabile cu o soluţie titrantă de $NaNO_2$ 0,01 M cantităţi de 1 mg.

Titrînd cantităţi crescînde de substanţă-etalon, se constată o proporţionalitate între cantitatea substanţei

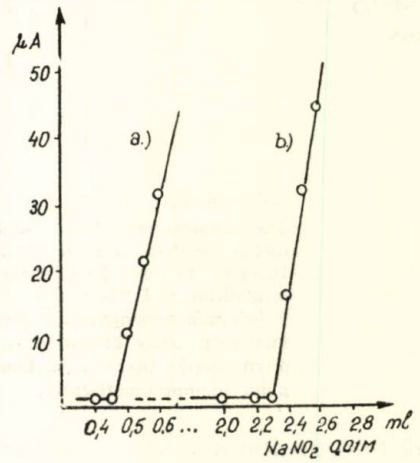


Fig. 1. Titrarea biamperometrică a Napotonului: *a* — 1 mg; *b* — 5 mg.

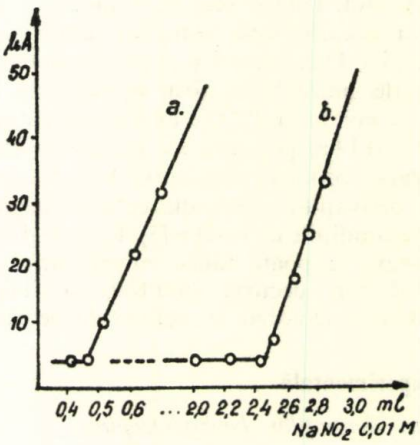


Fig. 2. Titrarea biamperometrică a Nitrazepamului: *a* — 1 mg; *b* — 5 mg.

luată în lucru şi consumul de $NaNO_2$ 0,01 M. Rezultatele titrărilor sînt redate în tabelul 2. Variaţia consumului de $NaNO_2$ 0,01 M în funcţie de cantitatea de Napoton şi Nitrazepam hidrolizat dozat este

Tabelul 2

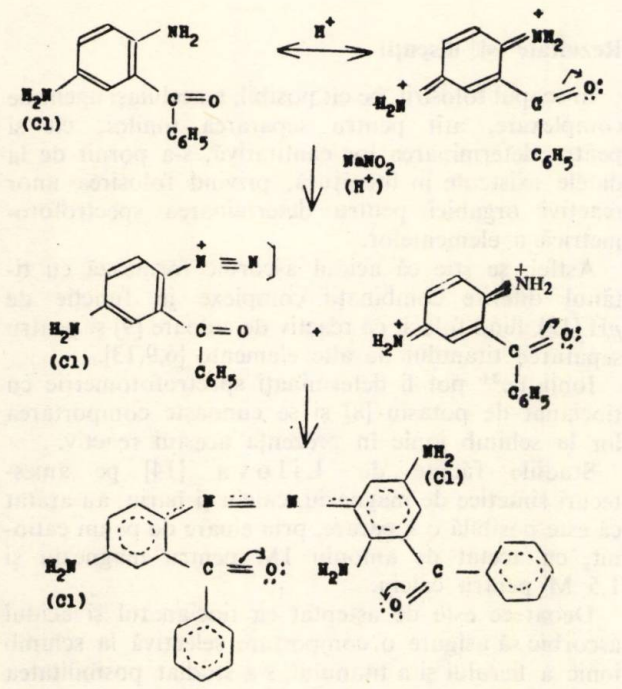
TITRAREA SOLUŢIILOR-ETALON DE NAPOTON ŞI NITRAZEPAM*

Napoton		Nitrazepam	
Cantitatea luată în lucru, mg	Consum $NaNO_2$ 0,01 M, ml	Cantitatea luată în lucru, mg	Consum $NaNO_2$ 0,01 M, ml
1,032	0,49	1,00	0,52
2,064	0,98	1,02	0,52
4,00	1,89	2,00	0,95
5,00	2,30	2,04	1,02
5,16	2,45	3,05	1,52
6,00	2,79	4,07	2,03
7,00	3,28	5,00	2,49
10,00	4,62	5,09	2,45
10,32	4,62	6,00	3,02
—	—	7,00	3,41
—	—	10,00	4,99

* Fiecare consum trecut în tabel este media a 5 titrări

trecută în figura 3. Din datele dozării substanțelor-etalon s-a calculat cantitatea de substanță titrată de 1 ml $NaNO_2$ 0,01 M, 1 ml $NaNO_2$ 0,01 M = 2,298 mg $\pm$ 0,028 Napoton ($\bar{X} = 2{,}2980$; $s_{\bar{X}} = 1{,}343 \cdot 10^{-2}$; $k = 19$; $\alpha = 95\%$; $t = 2{,}09$); respectiv 2,1804 mg $\pm$ 0,049 Nitrazepam ($\bar{X} = 2{,}1804$; $s_{\bar{X}} = 2{,}327 \cdot 10^{-2}$; $k = 21$; $\alpha = 95\%$ $t = 2{,}08$). De fapt, curbele de etalonare (fig. 3) servesc și pentru determinarea cantității substanțelor necunoscute.

Din datele titrării rezultă că $NaNO_2$ reacționează cu aminobenzofenone conform unui raport mai mic decît 1 mol $NaNO_2$: 1 mol substanță dozată. Se presupune formarea unor reacții secundare, prin care amina diazotată ar forma parțial un produs de cuplare cu molecula nediazotată, ducînd astfel la un consum mai mic de $NaNO_2$. Cele tratate pot fi redate în felul următor:



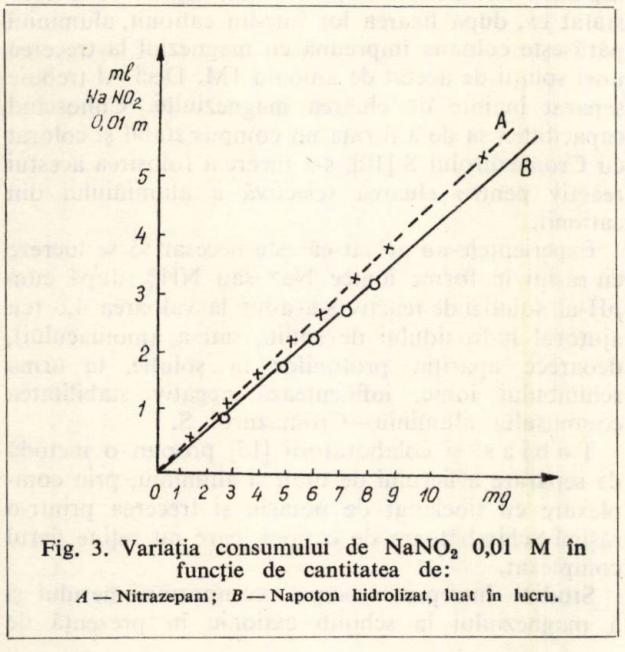


Fig. 3. Variația consumului de $NaNO_2$ 0,01 M în funcție de cantitatea de:
A — Nitrazepam; *B* — Napoton hidrolizat, luat în lucru.

Metoda nitritometrică propusă poate fi aplicată pentru dozarea principiilor activi din drajeuri de Napoton și comprimate de Nitrazepam. Excipienții folosiți nu deranjează titrarea. Față de metodele protometrice în mediu neapos [15—18] și cele în mediu apos [19], care prevăd dozarea unor cantități de 300 mg de principiu activ (cantitate corespunzătoare la 30 drajeuri de 10 mg, respectiv 60 drajeuri de 5 mg), prin metoda nitritometrică propusă, se poate doza din probe paralele principiul activ dintr-un singur drajeu. Rezultatele dozărilor principiului activ din forme farmaceutice sînt redate în tabelul 3.

Tabelul 3

DOZAREA NITRITOMETRICĂ A DERIVAȚILOR BENZODIAZEPINICI DIN FORME FARMACEUTICE

Produsul	Conținutul în principiu activ: un drajeu, mg	Conținutul în principiu activ: o probă titrată, mg	Cantitatea regăsită, mg	Calcul statistic
Napoton drajeu	5,00	5,00	5,05	$\bar{X} = 5{,}02$
		5,00	4,96	$s_{\bar{x}} = 0{,}0553$
		5,00	4,82	$k = 4$
		5,00	5,17	$\alpha = 95\%$
		5,00	5,10	$t = 2{,}78$
	$A = 5{,}02 \pm 0{,}153$			
	10,00	1,00	11,21	$\bar{X} = 10{,}20$
		1,00	10,75	$s_{\bar{x}} = 0{,}288$
		1,00	9,80	$k = 4$
		1,00	9,80	$\alpha = 95\%$
		1,00	10,52	$t = 2{,}78$
	$A = 10{,}20 \pm 0{,}153$			
Nitrazepam comprimat	2,5	2,5	2,61	$\bar{X} = 2{,}51$
	2,5	2,5	2,39	$s_{\bar{x}} = 0{,}036$
		2,5	2,55	$k = 4$
		2,5	2,48	$\alpha = 95\%$
		2,5	2,52	$t = 2{,}78$
	$A = 2{,}51 \pm 0{,}100$			

Bibliografie

1. Mayer, W., Erber, S., Vogt, R., Pharmazie, **28**, 1972. p. 32.
2. Koehlin, B. A., Marconte, L. D., Analyt. biochem (New-York), 1963, p. 195.
3. Oelschläger, H., Volke, J., Kurer, E., Arch. Pharmazie, **297**, 164, p. 431.
4. Pribilla, O., Arzneim. Forsch., **15**, 1965, p. 1 148.
5. Roth, J. J., Adomeit, M., Arch. Pharmazie, **12**, 1973, p. 890.
6. Arizan, S., Studiul analitic al unor medicamente cu acțiune tranchilizantă din clasa azepinelor, Clordiazepoxid, Diazepam, Nitrazepam (produși intermediari și finiți). Teză de doctorat. IMF. București, 1970.
7. Rieder, J., Arzneim. Forsch., **14**, 1964, p. 732.
8. Kamm, G., Kelm, R., Arzneim. Forsch., **19**, 1969, p. 1 659.
9. Beckstead, H. D., Smith, S. J., Arzneim. Forsch., **18**, 1968, p. 529.
10. Raber, H., Gruber, J., Chem. Abstr., **76**, 15—8418 w.
11. Magalmaes, J., Piros, M. O., Chem. Abstr., **74**, 67—7575 g.
12. Mayer, W., Erber, S., Vogt, R., Pharmazie, **27**, 1972, p. 32.
13. Beral, H., Cercetări privind aplicarea amperometriei cu doi electrozi indicatori în controlul medicamentelor. Teză de doctorat. București. IMF, 1968.
14. Vasiliev, R., Cercetări privind aplicarea în controlul medicamentelor a metodei de dozare nitritometrică în prezența indicatorilor interni arilazodifenilaminici. Teză de doctorat. București. IMF. 1968.
15. * * * Farmacopeea Română, Ed. VIII. Supl. I. p. 19.
16. * * * Farmacopeea Română, Ed. VIII. Supl. III. p. 45.
17. Beyer, K. H., Sadé, W., Archiv der Pharmazie, **300/8**, 1967, p. 667.
18. Beral, H., Calafeteanu, J., Dumitrescu, E., Grinţescu, P., Rev. Chim., **16**, 1965, p. 169.

LUMINIȚA VLĂDESCU
GRIGORE POPA
GABRIELA DRICU

Metode de analiză rapidă a argilelor și a calcarelor cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni

D.C. 543.244.6:661.183.12:666.32

In the present work, the separation of ions from clay and limestone, by means of ion exchanger resins in the presence of complexing agents is suggested.

Valorificarea superioară a minereurilor pune problema cunoașterii compoziției lor calitative și cantitative.

Separarea elementelor componente în vederea analizei acestora, poate fi făcută în diferite moduri: prin precipitare, extracție cu solvenți, cromatografie etc. Metodele de schimb ionic permit rezolvarea în mod rapid și cu o aparatură simplă a unor separări dificile.

În literatura de specialitate sînt descrise cîteva metode de separare a componenților majori din silicați [1—5]. Acestea se bazează pe întrebuințarea unor acizi minerali. Pentru eluarea succesivă a ionilor se folosește, în general, trecerea prin mai multe coloane cu rășini schimbătoare de ioni. Elementele, obținute în fracțiuni individuale, au fost determinate cantitativ prin utilizarea unor reactivi organici.

În prezenta lucrare se propun două scheme de separare a elementelor prezente în calcare și argile, în scopul determinării lor cantitative. În vederea realizării unor astfel de analize, în condiții, care să permită o economie de timp și de reactivi [6,7], s-a căutat să se folosească același agent de complexare, atît pentru separarea ionilor, cît și pentru determinarea lor cantitativă.

Partea experimentală

Materiale și aparate

— rășinile schimbătoare de cationi puternic acide Merck tip I și Vionit CS-3;

— rășinile schimbătoare de anioni puternic bazice Amberlite IRA-400 și Vionit AT-1;

— soluții cu titru cunoscut ale ionilor: Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, TiO^{2+};

— acetat de amoniu, acid ascorbic, Cromazurol S, EDTA și tiocianat de potasiu;

— soluții de HCl, NH_3, H_2SO_4 și H_2O_2;

— acetonă;

— *p*H-metru MV-11S;

— spectrofotometru SPEKOL.

Determinarea cantitativă a ionilor a fost făcută spectrofotometric: în prezență de tiocianat de potasiu pentru fier [8]; acid ascorbic pentru titan [9] și Cromazurol S pentru aluminiu [10] și prin titrare complexometrică, în cazul calciului și al magneziului [11].

Rezultate și discuții

În scopul folosirii, pe cît posibil, a aceluiași agent de complexare, atît pentru separarea ionilor, cît și pentru determinarea lor cantitativă, s-a pornit de la datele existente în literatură, privind folosirea unor reactivi organici pentru determinarea spectrofotometrică a elementelor.

Astfel, se știe că acidul ascorbic formează cu titanul diferite combinații complexe în funcție de *p*H [12], fiind folosit ca reactiv de culoare [9] și pentru separarea titanului de alte elemente [6,9,13].

Ionii Fe^{3+} pot fi determinați spectrofotometric cu tiocianat de potasiu [8] și se cunoaște comportarea lor la schimb ionic în prezența acestui reactiv.

Studiile făcute de Lilova [14] pe amestecuri sintetice de magneziu, calciu și bariu, au arătat că este posibilă o separare, prin eluare de pe un cationit, cu acetat de amoniu 1M pentru magneziu și 1,5 M pentru calciu.

Deoarece este de așteptat ca tiocianatul și acidul ascorbic să asigure o comportare selectivă la schimb ionic a fierului și a titanului, s-a studiat posibilitatea separării elementelor Al(III)-Ca(II)-Mg(II). S-a constatat că, după fixarea lor într-un cationit, aluminiul părăsește coloana împreună cu magneziul la trecerea unei soluții de acetat de amoniu 1M. Deci Al trebuie separat înainte de eluarea magneziului. Cunoscînd capacitatea sa de a forma un compus stabil și colorat cu Cromazurolul S [10], s-a încercat folosirea acestui reactiv pentru eluarea selectivă a aluminiului din cationit.

Experiențele au arătat că este necesar să se lucreze cu rășini în forme ionice Na^+ sau NH_4^+, după cum *p*H-ul soluției de reactiv s-a adus la valoarea 4,6 (cu ajutorul hidroxidului de sodiu, sau a amoniacului), deoarece apariția protonilor în soluție, în urma schimbului ionic, influențează negativ stabilitatea compusului aluminiu—Cromazurol S.

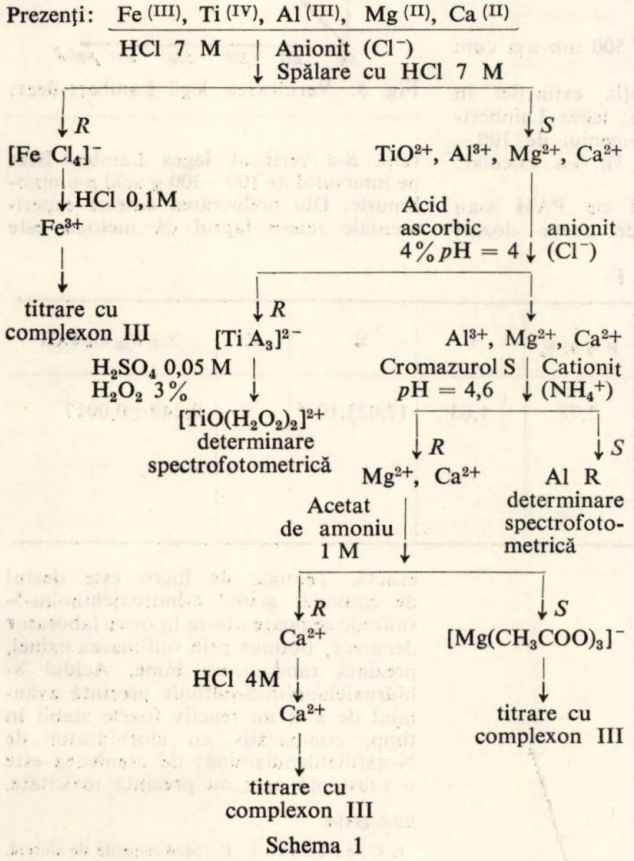
Tobias și colaboratorii [15] propun o metodă de separare a fierului de titan și aluminiu, prin complexare cu tiocianat de potasiu și trecerea printr-o rășină schimbătoare de cationi, care nu reține fierul complexat.

Studiul întreprins asupra comportării fierului și a magneziului la schimb cationic în prezență de

tiocianat de potasiu, a arătat că, chiar la concentrații mari de ligand, o anumită cantitate de fier este reținută în cationit sub formă de cationi complecși. Numai lucrînd cu soluții acide, se poate asigura trecerea integrală a fierului în efluent, dar aceasta determină și eluarea parțială a magneziului.

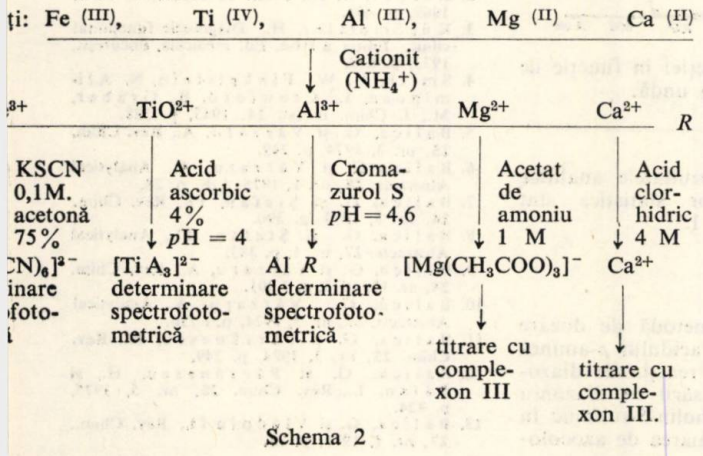
Deoarece în materialele pentru a căror analiză trebuiau elaborate metodele de separare, există calciu și magneziu, trebuie găsite condiții de lucru, în care aceste elemente să rămînă fixate în rășină la eluarea totală a fierului. Folosirea solvenților micști apă—acetonă a permis rezolvarea acestei probleme.

Pe baza studiilor de schimb anionic și cationic efectuate în prezența agenților de complexare menționați, se propun două scheme de separare a elementelor Mg(II), Ca(II), Al(III), Fe(III) și Ti (IV):



Schema 1

Legendă: R = rășină, S = soluție



Schema 2

Tabelul 1

REZULTATELE APLICĂRII SCHEMELOR DE SEPARARE 1 ȘI 2 PE PROBE DE CALCAR

Element	Conținut în oxid, %		
	metode clasice	metode de schimb ionic	
		1	2
Ca(II)	49,5	48,8	48,9
Mg(II)	3,55	3,28	3,34
Al(III)	0,26	0,20	0,21
Fe(III)	0,19	0,20	0,18
Ti(IV)	0,12	0,11	0,10

Tabelul 2

REZULTATELE APLICĂRII SCHEMELOR DE SEPARARE 1 ȘI 2 PE PROBE DE ARGILĂ

Element	Conținut în oxid, %		
	metode clasice	metode de schimb ionic	
		1	2
Ca(II)	9,00	10,1	10,2
Mg(II)	1,25	1,15	1,19
Al(III)	7,00	6,20	5,95
Fe(III)	4,50	3,96	5,04
Ti(IV)	0,52	0,49	0,53

Cele două scheme de separare au fost verificate mai întîi pe amestecuri sintetice și s-au regăsit cantitativ elementele studiate, în fracțiuni individuale.

Pe baza acestor rezultate s-a trecut la aplicarea metodelor propuse, la analiza unor soluții obținute prin dezagregarea unor probe de argile și calcare (tabelele 1 și 2).

Rezultatele prezentate în tabelele 1 și 2 au constituit media a trei determinări.

Metodele de analiză a unor produși naturali, pe baza separării elementelor cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni, în prezență de agenți de complexare au dat rezultate comparabile cu cele obținute prin aplicarea unor procedee bazate pe formare de precipitate, sau pe extracția cu solvenți. Folosirea, în multe cazuri, a aceluiași reactiv cu dublu scop: de a asigura prin complexare, comportarea diferită la schimb ionic a elementelor de separat și de a permite dozarea lor spectrofotometric, determină o economie de timp și de reactivi.

Bibliografie

1. Yosimura, J. și Vaki, H., Z. Analyt. Chem., **161**, 1958, p. 393.
2. Oki, Y., Oki, S. și Hidekata, S., Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1962, p. 273.
3. Maines, A. D., Anal. Chim. Acta, **32**, 1965, p. 211.
4. Strelow, F. W. E., Victor, A. H., van Zyl, C.R. și Eloff, C., Anal. Chem., **43**, 1971, p. 870.
5. Strelow, F. W. E., Liebenberg, C. J. și Victor, A. H., Anal. Chem., **46**, 1974, p. 1 409.
6. Vlădescu, L. și Dricu, G., Rev. Chim. 27, nr. 9, 1976, p. 802.
7. Vlădescu, L. și Costache, M., Rev. Chim. 27, nr. 12, 1976. p. 1096.
8. Zimmermann, Photometrie Metal and Water Analysis, W.V.C., M.B.H., Stuttgart, 1962, Secțiunea B-b 6/1 (61) și 6/2 (61).
9. Korkisch, J., Z. Analyt. Chem., 178, 1960, p. 39.
10. Pakalns, P., Anal. Chim. Acta, **32**, 1965, p. 57.
11. Pribil, J., Complexonii în chimia analitică, Ed. tehnică, București, 1961.
12. Sommer, L., Coll. Czech. Chem. Commun., **28**, 1963, p. 449.
13. Korkisch, J., Farag, A. și Hecgt, F., Mikrochim. Acta, **5**, 1968, p. 659.
14. Lilova, O. M. și Preobrajenski, B. K., Radiokhimia, 2, 1960, p. 731.
15. S.K. Tobias, Y. A. Kavargious, M. F. El. Shahat Chem. Abstr. 73, 1970, p. 51891.

▲ ▲ ▲

scurte comunicări

GHEORGHE BALICA şi HORIA PÂRVĂNESCU

O nouă metodă de dozare spectrofotometrică a acidului *p*-aminohipuric (PAH)

Acidul *p*-aminohipuric (PAH) este folosit frecvent sub formă de sare de sodiu [1] în explorări renale la determinarea fluxului plasmatic renal [2,3]. În literatura de specialitate se recomandă pentru dozarea PAH-ului ca atare şi în medii biologice metoda fotocolorimetrică cu clorhidratul de alfa-naftiletilendiamină [4]. Avînd în vedere că literatura nu este bogată în date cu privire la dozarea PAH-ului autorii au efectuat cercetări în vederea elaborării unei noi metode de dozare. Pe de altă parte avînd în vedere şi cercetările anterioare [5–13] s-au studiat condiţiile de dozare spectrofotometrică a acestui compus cu acidul 8-hidroxichinolin-5-sulfonic.

Principiul metodei constă în diazotarea şi cuplarea sării de diazoniu cu acidul 8-hidroxichinolin-5-sulfonic în mediu alcalin cu formare de azocoloranţi.

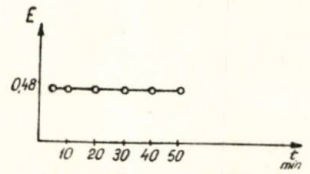


Fig. 1. Variaţia extincţiei în funcţie de timp.

tînd un maxim la $\lambda = 500$ nm aşa cum rezultă din figura 2.

S-a cercetat şi variaţia extincţiei în funcţie de concentraţie: legea Lambert-Beer se verifică în domeniul de 100–300 μg/ml PAH (fig. 3). S-a calculat: μgPAH = 500E-20

Pe o soluţie-standard de PAH s-au efectuat un număr de cîteva dozări

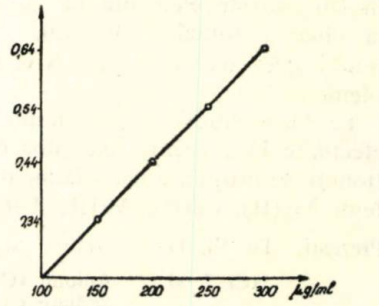


Fig. 3. Verificarea legii Lambert-Beer.

rant. S-a verificat legea Lambert-Beer pe intervalul de 100–300 g acid *p*-aminohipuric. Din prelucrarea datelor experimentale reiese faptul că metoda este

Tabelul 1

Nr. crt.	A PAHmg	Xi mg	$\overline{X}$ mg	X—Xi mg	S	$S\overline{X}$	t P = 95 %	t	Σ	K	$\overline{X} \pm W_m$ mg.PAH
1	0,25	0,25	0,249	−0,001	$13,69.10^{-4}$	$6.12.10^{-4}$	2,78	1,63	$17,023.10^{-4}$	4	0,249 ± 0,0017
2	0,25	0,2475		+0,0013							
3	0,25	0,25		−0,001							
4	0,25	0,25		−0,001							
5	0,25	0,2475		+0,0015							

Reactivii necesari

– soluţie-etalon standard de PAH; 100 mg de PAH s-au adus cu alcool etilic 95% la balon cotat de 100 ml;
– HCl 5%;
– $NaNO_2$ 0,5% soluţie proaspăt preparată;
– acid 8-hidroxichinolin-5-sulfonic, soluţie de 0,5% în NaOH 5%.

Modul de lucru

Într-un balon cotat de 25 ml se pipetează 1 ml soluţie de PAH, 1 ml HCl 5% şi apoi se pipetează în picături de 1 ml $NaNO_2$ 0,5%. Se pune dopul, se agită şi se lasă 3 min la temperatura camerei. Apoi se adaugă picătură cu picătură 1 ml de soluţie alcalină de acid 8-hidroxichinolin-5-sulfonic. După 10 min de repaus la temperatura camerei se aduce balonul cu apă distilată la semn. Se omogenizează bine şi se citeşte extincţia la $\lambda = 530$ nm.

S-a studiat variaţia extincţiei în funcţie de timp la spectrocolorimetru „Spekol" la lungimea de undă de 530 nm, cînd valoarea extincţiei rămîne constantă pînă la 50 min aşa cum este ilustrat în figura 1.

S-a studiat variaţia extincţiei în funcţie de lungimea de undă, extincţia prezen-

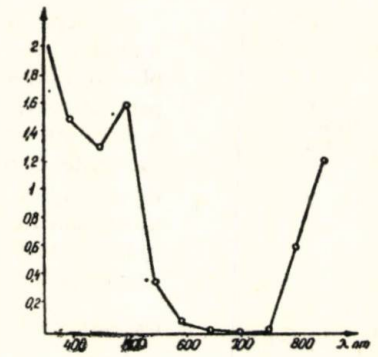


Fig. 2. Variaţia extincţiei în funcţie de lungimea de undă.

spectrofotometrice. Rezultatele analitice şi prelucrarea datelor statistice sînt prezentate în tabelul 1.

Concluzii

S-a stabilit o nouă metodă de dozare spectrofotometrică a acidului *p*-aminohipuric avînd la bază reacţia de diazotare şi de cuplare a sării de diazoniu cu acidul 8-hidroxichinolin-5-sulfonic în soluţie alcalină cu formarea de azocoloexactă. Tehnica de lucru este destul de comodă: acidul 8-hidroxichinolin-5-sulfonic se poate utiliza în orice laborator deoarece, obţinut prin sulfonarea oxinei, prezintă randamente bune. Acidul 8-hidroxichinolin-5-sulfonic prezintă avantajul de a fi un reactiv foarte stabil în timp, comparativ cu clorhidratul de N-naftiletilendiamină; de asemenea este o substanţă care nu prezintă toxicitate.

Bibliografie

1. Ciorănescu, E., Medicamente de sinteză. Ediţia a doua. Ed. tehnică, Bucureşti, 1966, p. 355.
2. Harper, A. H., Precis de Biochimie. Paris, 1969, p. 405.
3. Küchmeister, H., Diagnostic funcţional clinic. Ediţia a III-a. Ed. medicală, Bucureşti, 1973, p. 639.
4. Smith, H. W., Finkelstein, N. Aliminosa, L., Crawford, B., Graber, M., J. Chim. Invest. 24, 1945, p. 388.
5. Balica, G. şi Vărzaru, A., Rev. Chim. 25, nr. 3, 1974, p. 249.
6. Balica G. şi Vărzaru, A., Analytical Abstracts, 28, nr. 1, 1975, 1 E, p. 28.
7. Balica, G. şi Ştefan, Il., Rev. Chim. 24, nr. 5, 1973, p. 390.
8. Balica, G. şi Ştefan, Il., Analytical Abstracts, 27, nr. 1, p. 383.
9. Balica, G. şi Vărzaru, A., Rev. Chim. 24, nr. 12, 1973, p. 1 001.
10. Balica, G., Vărzaru, A., Analytical Abstracts, 27, nr. 3, 1974, p. 1 736.
11. Balica, G. şi Pârvănescu, H., Rev. Chim. 25, nr. 3, 1974, p. 249.
12. Balica, G. şi Pârvănescu, H., şi Bălan, L., Rev. Chim. 26, nr. 5, 1975, p. 424.
13. Balica, G. şi Vlădoiu Il., Rev. Chim., 27, nr. 1, 1976, p. 78.

▲ ▲ ▲

Modelarea reactoarelor solid-gaz în strat fluidizat. II. Modele care consideră compoziția fazei gazoase variabilă

1. Modelul stratului cu bule

În modelele prezentate în lucrarea [1], s-a considerat compoziția fazei gazoase constantă. Această ipoteză este rezonabilă în condițiile în care se lucrează cu un exces mare de gaz și în absența bulelor. În caz contrar ipoteza de mai sus nu este valabilă și conversia solidului și concentrația gazului la ieșire sînt interdependente. Problema a fost rezolvată de K u n i i și L e v e n s p i e l, care au elaborat modelul stratului cu bule [2, 3], figura 1. În acest model se fac următoarele ipoteze simplificatoare:

— Reactanții solizi se comportă în concordanță cu modelul granulei cu miez nereacționat. Curgerea solidelor în strat fluidizat este cu amestecare perfectă.

— Gazul se consumă conform unei reacții de ordinul întîi:

$$-\frac{1}{V_s}\frac{d_{nAj}}{d\tau} = K_r \cdot C_{Aj} \qquad (1)$$

— Stratul fluidizat este cu bule [$u_o = (6-11)\,u_{mf}$], bulele curg în sus prin strat după modelul curgere cu deplasare totală. Solidele curg în jos prin faza de emulsie, concentrația solidelor în bule fiind $\gamma_b = 0$.

Bilanțul de masă pentru reactantul în faza gazoasă A_j este:

(Consum total) = (Reacția în bule) + (Transfer la nori și dîre)

$$\begin{bmatrix}\text{Transferul la}\\ \text{nori și dîre}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\text{Reacția în}\\ \text{nori și dîre}\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}\text{Transferul la}\\ \text{emulsie}\end{bmatrix}$$

(Transferul la emulsie) = (Reacția în emulsie)

În simboluri, considerînd că A_j se consumă după o reacție de ordinul întîi, relațiile prezentate devin:

$$-\frac{dC_{Aj}}{d\tau} = u_b\frac{dC_{Ajb}}{dl} = (Kr)_b C_{Ajb} = \gamma_b K_r C_{Ajb} + (K_{bn})_b\,(C_{Ajb} - C_{Aje}) \qquad (2)$$

$$(K_{bn})_b\,(C_{Ajb} - C_{Ajn}) = \gamma_n C_{Ajn} + (K_{ne})_b\,(C_{Ajn} - C_{Aje}) \qquad (3)$$

$$(K_{ne})_b\,(C_{Ajn} - C_{Aje}) = \gamma_e K_r C_{Aje} \qquad (4)$$

Prin eliminarea lui C_{Ajn} și C_{Aje} din ecuațiile (2), (3) și (4), se obține un grup adimensional de viteză pentru stratul fluidizat:

$$K_f = \frac{H_{sf}(K_r)_b}{u_b} = \frac{H_{sf}K_r}{u_b}\left[\gamma_b + \frac{1}{\left(\frac{K_r}{K_{bn}}\right)_b + \frac{1}{\gamma_n + \frac{1}{\left(\frac{K_r}{K_{ne}}\right)_b + 1/\gamma_e}}}\right] \qquad (5)$$

unde $(K_r)_b$ este un coeficient total de viteză incluzînd toate mecanismele de mai sus (s^{-1}), iar K_r constanta de viteză raportată la volumul solidului (s^{-1}).

Prin integrarea ecuației (2), pentru condițiile limită:

$$C_{Ajb} = C^0_{Aj} \text{ și } l = 0$$

se obține concentrația lui A_j în faza de bulă:

$$C_{Ajb} = C^0_{Aj}\cdot\exp\left[-K_f\left(\frac{1}{H_{sf}}\right)\right] \qquad (6)$$

Gradul de transformare a lui A_j din curentul de gaz la ieșire este dat de relația:

$$1 - \eta_{Aj} = \frac{(C_{Aj})^f_b}{C^0_{Aj}} = e^{-Kf} \qquad (7)$$

Relația (7) permite calculul gradului de transformare în stratul fluidizat ca o funcție de condițiile din strat (mărimile din expresia lui K_f: γ_n, γ_e, γ_b, $(K_{bn})_b$, $(K_{ne})_b$) și de constanta de viteză K_r, ce poate fi determinată prin experiențe în strat fix.

Prin rezolvarea ecuațiilor (2), (3) și (4) se determină $(C_{Aj})_n$ și $(C_{Aj})_e$, apoi $(\overline{C}_{Aj})_n$ și $(\overline{C}_{Aj})_e$ și în final $\overline{C}_{Aj}$, concentrația medie în timp a reactantului A_j, ce vine în contact cu particulele de solid.

Bilanțul de materiale pentru curenții de solid și de gaz, cînd $u_b = u_o$, are forma:

$$\bar{x}^0_{AK}\frac{\nu_{Aj}}{\nu_{AK}}\frac{F_o}{M_{AK}}\bar{\eta}_{AK} = A_t\,U_o\,C^0_{Aj}\,\eta_{Aj} \qquad (8)$$

unde η_{Aj} se calculează folosind relația (7), iar $\bar{\eta}_{AK}$ se calculează folosind modelul granulei cu miez nereacționat și modelul reactorului în strat fluidizat al lui Y a g i și K u n i i,

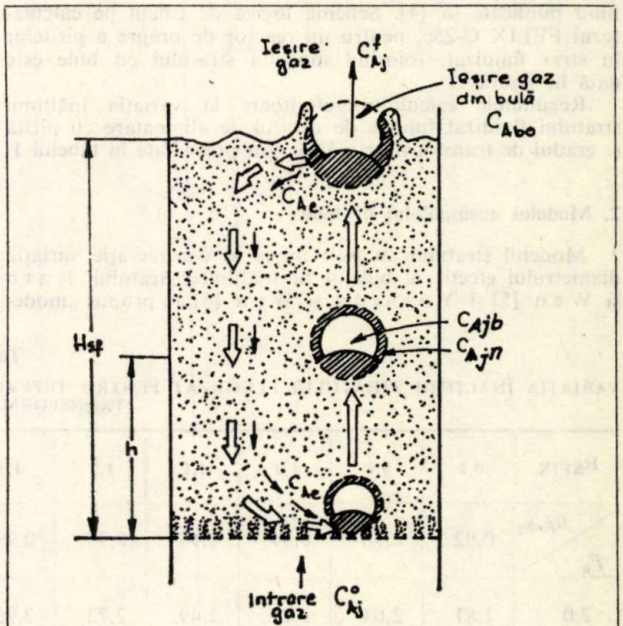


Fig. 1. Modelul stratului cu bule pentru reactoarele în strat fluidizat solid-gaz.

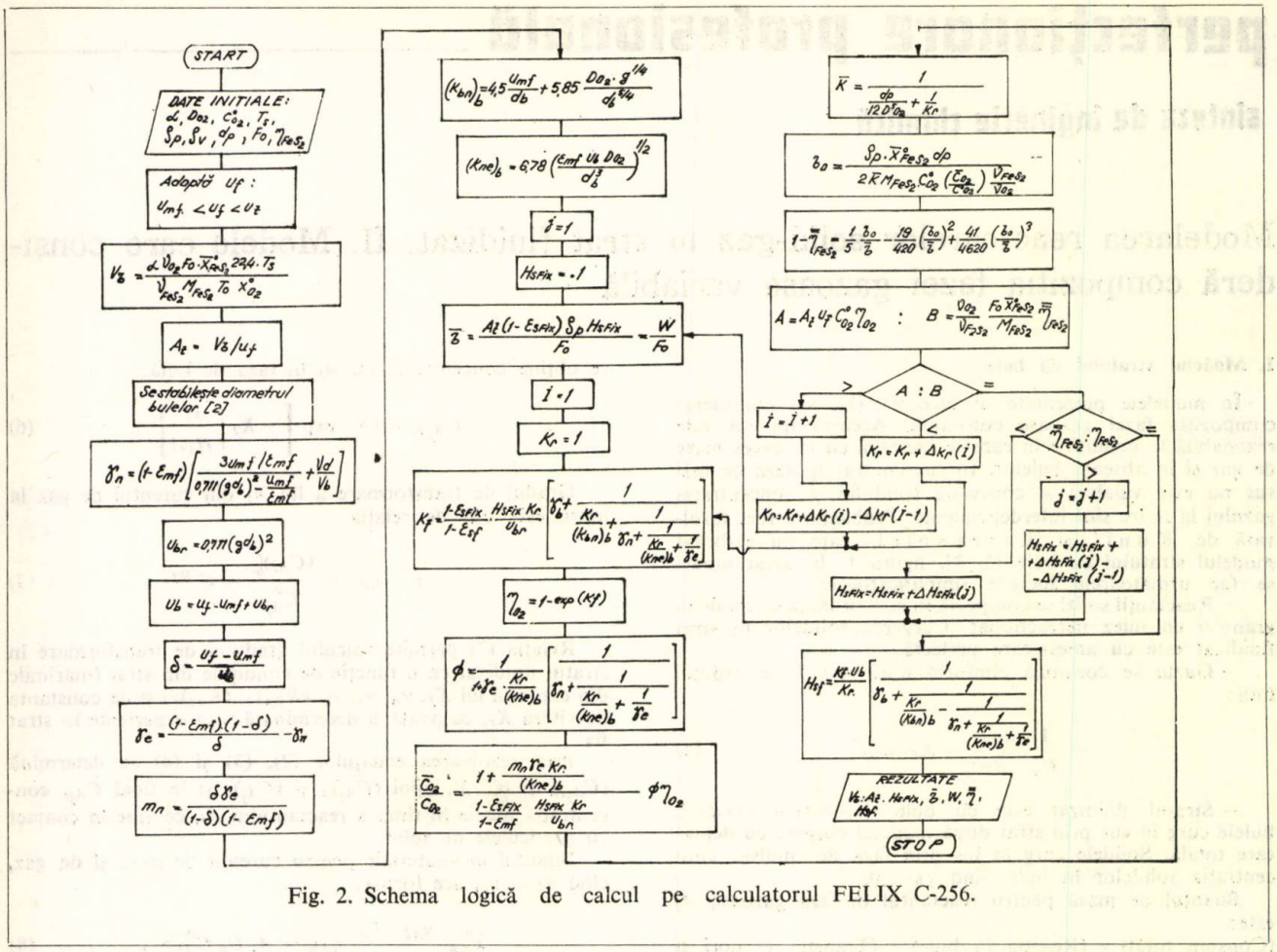


Fig. 2. Schema logică de calcul pe calculatorul FELIX C-256.

prezentat în [1] şi în care C_{A_j} este $\overline{C}_{A_j}$. Rezolvarea problemei constă în calculul mărimilor $\overline{C}_{A_j}$ şi $\overline{\eta}_{AK}$, astfel încît relaţia de bilanţ (8) să fie verificată.

Autorii au folosit acest model pentru modelarea unui reactor de prăjire a piritelor în strat fluidizat, rezultatele fiind publicate în [4]. Schema logică de calcul pe calculatorul FELIX C-256, pentru un reactor de prăjire a piritelor în strat fluidizat, folosind modelul stratului cu bule este dată în figura 2.

Rezultatele calculului referitoare la variaţia înălţimii stratului fluidizat funcţie de debitul de alimentare cu pirită şi gradul de transformare a FeS_2 sînt prezentate în tabelul 1.

2. Modelul ansamblului de bule

Modelul stratului cu bule nu ia în consideraţie variaţia diametrului efectiv al bulelor pe înălţimea stratului. K a t o şi W e n [5] şi Y o s h i d a şi W e n [6] au propus „modelul ansamblului de bule", luînd în consideraţie creşterea bulelor prin coalescenţă.

Y o s h i d a şi W e n [6], folosind modelul stratului cu bule şi modelul ansamblului de bule, au propus o metodică de calcul pentru reactoarele în strat fluidizat, în care au loc procese necatalitice solid-gaz.

Cu o alimentare continuă a solidelor într-un strat fluidizat, curentul de ieşire a solidelor constă din particule de diferite vîrste şi grade de conversie. Conversia medie a acestui curent este dependentă de doi factori, şi anume: viteza de consum a particulelor în condiţiile din reactor şi caracteristicile de curgere ale solidelor şi gazului în reactor.

Modelul propus de Y o s h i d a şi W e n presupune că solidele reacţionează conform modelului granulei cu miez nereacţionat şi viteza procesului este determinată de viteza reacţiei chimice.

Stratul fluidizat este presupus a fi aproximativ reprezentat prin N compartimente în serie. Înălţimea fiecărui

Tabelul 1

VARIAŢIA ÎNĂLŢIMII STRATULUI FLUIDIZAT PENTRU DIFERITE DEBITE DE ALIMENTARE CU PIRITĂ ŞI DIFERITE GRADE DE TRANSFORMARE η_{FeS_2}, $\alpha = 1{,}15$.

H_{SFIX}	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0
F_0 \ η_{FeS_2}	0,92	0,96	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
2,0	1,81	2,04	2,27	2,49	2,72	2,95	3,17	3,40	3,63	3,85	4,08	4,31	4,53
2,5	2,01	2,29	2,59	2,80	3,06	3,31	3,57	3,82	4,08	4,33	4,59	4,84	5,10
3,0	2,26	2,54	2,83	3,11	3,39	3,68	3,96	4,24	4,53	4,81	5,09	5,38	5,66
3,125	2,32	2,61	2,90	3,19	3,48	3,77	4,06	4,35	4,64	4,93	5,22	5,51	5,80

compartiment este considerată a fi egală cu mărimea fiecărei bule la înălțimea corespunzătoare a stratului. Fiecare compartiment este considerat a consta din faza de bulă și faza de emulsie.

Diametrul maxim al bulei stabile se calculează cu relația:

$$d_{b\,\max} = \left(\frac{u_t}{0{,}711}\right)^2 \frac{1}{g} \tag{9}$$

Modelul propus de Yoshida și Wen este prezentat în figura 3.

Luînd în considerație media aritmetică a mărimii bulelor, pentru înălțimea compartimentului i, autorii au stabilit relația:

$$\Delta hi = 2d_{bo}\frac{(2+m)^{i-1}}{(2-m)^i} \tag{10}$$

unde $m = 1{,}4\ \rho_p \cdot d_p\,(u_o/u_{mf})$ (11)

Numărul de bule, în compartimentul i este dat de relația:

$$n = \frac{6At}{(\Delta h_i)^2}\frac{\varepsilon_{sf}-\varepsilon_{mf}}{1-\varepsilon_{mf}} \tag{12}$$

Volumul bulelor, norilor și emulsiei în compartimentul i, pot fi calculate cu relațiile:

$$V_{bi} = n\frac{\pi}{6}(\Delta h_i)^3 \tag{13}$$

$$V_{ni} = n\frac{\pi}{6}(\Delta h_i)^3\left(\frac{3u_{mf}/\varepsilon_{mf}}{u_{br}-u_{mf}/\varepsilon_{mf})}\right) \tag{14}$$

$$V_{ei} = A_t\,\Delta hi - V_{bi} - V_{ni} \tag{15}$$

Coeficientul total de schimb de gaz între faza de bulă și faza de emulsie, poate fi aproximat prin relația empirică:

$$(Kbe)b = 11/db \tag{16}$$

Concentrația solidelor în nori și dîre se calculează cu relația:

$$\gamma_n = (1-\varepsilon_{mf})\left(\frac{3u_{mf}/\varepsilon_{mf}}{u_{br}-u_{mf}/\varepsilon_{mf}} + \alpha\right) \tag{17}$$

Dacă se consideră alimentarea solidelor la baza stratului (alimentare în echicurent), cu o viteză volumetrică $V^0_{\tau s}$, acestea se vor mișca în sus cu o viteză medie $V_{\tau bi}$. Viteza totală de ridicare a solidelor din compartimentul i în compartimentul $i+1$, datorită bulelor, norilor și dîrelor este:

$$V_{\tau bi} = \left(\frac{V_{\tau s}}{A_t} + \frac{\alpha S_{bi}u_{bi}}{Sbi}\right)S_{bi} \tag{18}$$

Viteza totală de curgere în jos a solidelor din compartimentul $i+1$ în i este:

$$V_{\tau e(i+1)} = \left(\frac{\alpha S_{bi}\,u_{bi}}{A_t - S_{bi}} - \frac{V_{\tau s}}{A_t}\right)(A_t - S_{bi}) \tag{19}$$

unde $S_{bi} = n\frac{\pi}{4}(\Delta h_i)^2$.

Coeficientul de schimb a solidelor între faza de bulă și faza de emulsie este dat de relația:

$$(K_{be})_{bs} \cong 3\frac{(1-\varepsilon_{mf})\cdot u_{mf}\cdot u_b}{\varepsilon_{mf}\,u_{br}\cdot d_b} \tag{20}$$

Bilanțul de masă pentru reactantul gazos A_j în compartimentul i are forma:

$$u\,[C_{Ajb(i-1)} - C_{Ajbi}] = (K_r)_{bi}V_{bi}\,C_{Ajbi} \tag{21 a}$$

$$= (K_{be})_{bi}\,V_{bi}(C_{Ajbi} - C_{Ajei}) + \gamma_{ni}\,V_{bi}\,K_{ri}\,C_{Ajbi} \tag{21 b}$$

$$(K_{be})_{bi}\,V_{bi}\,(C_{Ajbi} - C_{Ajei}) = \gamma_{ei}\,V_{bi}\,K_{ri}\,C_{Ajei} \tag{21 c}$$

Rezultă:

$$uC_{Ajb(i-1)} = [u + (K_r)_{bi}\,V_{bi}]\,C_{Ajbi} \tag{22}$$

unde:

$$(K_r)_{bi} = (K_{be})_{bi} + \gamma_{ni}\,K_{ri} - \frac{(K_{be})^2_{bi}}{(K_{be})_{bi} + \gamma_{ei}\,K_{ri}} \tag{23}$$

și

$$C_{Ajei} = \frac{(K_{be})_{bi}}{(K_{be})_{bi} + \gamma_{ei}\,K_{ri}}\,C_{Ajbi} \tag{24}$$

În strat fluidizat, particulele de solid reacționează în faza de bulă cu gazul de concentrație C_{Ajbi}, iar în faza de emulsie cu gazul de concentrație C_{Ajei}. Între cele două faze are loc un schimb continuu de solide conform relației (20). Considerînd amestecarea solidelor perfectă în fiecare compartiment, concentrația medie a gazului A_j în compartimentul i este:

$$\overline{C}_{Aji} = \frac{\gamma_{ni}}{\gamma_{ni}+\gamma_{ei}}\,C_{Ajbi} + \frac{\gamma_{ei}}{\gamma_{ni}+\gamma_{ei}}\,C_{Ajei} \tag{25}$$

Concentrația medie $\overline{C}_{Aji}$, este folosită pentru a calcula timpul necesar pentru conversia completă a particulelor de solid, în fiecare compartiment.

Timpul mediu de staționare a particulelor de solid în compartimentul i este:

$$\overline{\tau}_i = (\alpha\,V_{bi} + V_{ni} + V_{ei})\,(1-\varepsilon_{mf})/V_{\tau s} \tag{26}$$

Folosind relațiile pentru timpul necesar pentru conversia completă a particulelor de solid [4, 7] și ecuația (26), se poate calcula conversia medie $\overline{\eta}_{Ak}$ în curentul de ieșire în compartimentul i, cu ecuațiile corespunzătoare modelului macrocinetic după care se desfășoară procesul, prezentate în [1], [ecuațiile (20), (22) și (23)].

Procedeul de calcul. Se consideră cazul alimentării solidelor în echicurent. Sînt cunoscute condițiile de lucru, și anume: viteza superficială a gazului u, densitatea particulelor ρ_p, viteza terminală a particulelor u_t, înălțimea inițială a stratului H_o, aria transversală a stratului A_t, concentrația solidului și a gazului la intrare C^0_{AK} și C^0_{Aj}, viteza de alimentare a solidelor $V^0_{\tau s}$ și constanta vitezei de reacție K_r.

Calculul se conduce după cum urmează:

1. Se calculează valorile caracteristice ale stratului H_{sf}, Δh, Vb, Vn, $(K_{be})_b$, γ_n, γ_e, $V_{\tau b}$, $V_{\tau c}$, cu relațiile date mai sus.

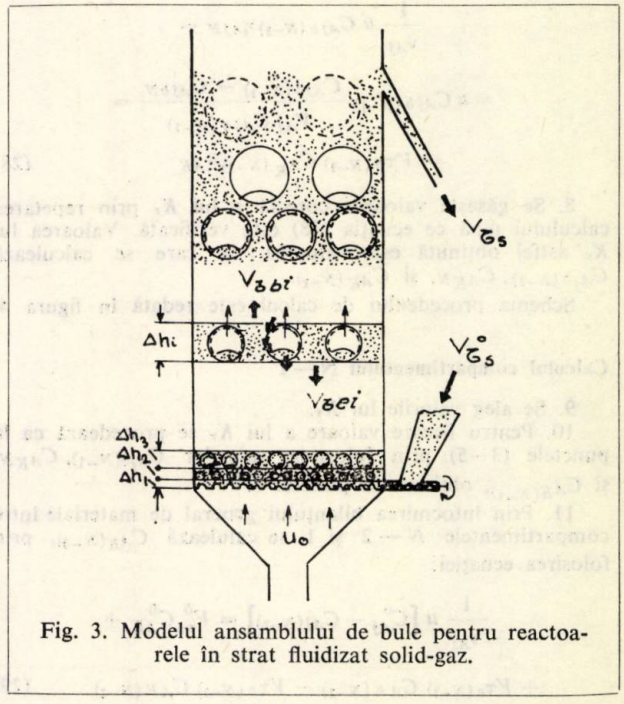


Fig. 3. Modelul ansamblului de bule pentru reactoarele în strat fluidizat solid-gaz.

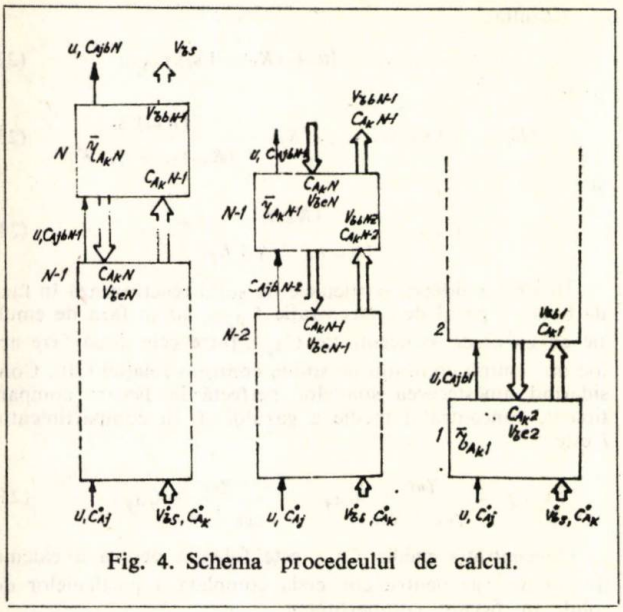


Fig. 4. Schema procedeului de calcul.

2. Se admite concentrația gazului în curentul final de ieșire a gazului $C_{Ajb\,N}$.

Calculul compartimentului N

3. Se admite o valoare pentru K_r.

4. Pentru fiecare valoare a lui K_r, se calculează $C_{Aje\,N}$ cu relația (24) și apoi $\overline{C}_{Aj\,N}$ cu relația (25).

5. Se calculează $\tau°$ și $\overline{\tau}$ cu relația (26), se calculează apoi $\overline{\eta}_{AK}$.

6. Din bilanțul total de materiale pentru $N-1$ compartimente, se calculează valoarea lui $C_{AK\,N-1}$:

$$\frac{1}{\nu_{Aj}}\, u\left[C^0_{Aj} - C_{Ajb\,(N-1)}\right] = V^0_{\tau s}\, C^0_{AK} + \\ + V\tau_{e\,N}\, C_{A_K N} - V\tau_{b\,(N-1)}\, C_{A_{K(N-1)}} \qquad (27)$$

7. Bilanțul de materiale pentru ambele curente în compartimentul N este:

$$\frac{1}{\nu_{Aj}}\, u\, C_{Ajb\,(N-1)}\,\eta_{Aj\,N} = \\ = u\, C_{Ajb\,(N-1)}\,\frac{C_{Ajb\,(N-1)} - C_{Ajb\,N}}{V_{Aj}\, C_{Ajb\,(N-1)}} = \\ = V\tau_{b\,(N-1)}\, C_{A_K\,(N-1)}\,\overline{\eta}_{AK} \qquad (28)$$

8. Se găsește valoarea corectă a lui K_r prin repetarea calculului pînă ce ecuația (28) este verificată. Valoarea lui K_r astfel obținută este valoarea cu care se calculează $C_{Ajb\,(N-1)}$, $C_{AK\,N}$, și $C_{AK\,(N-1)}$.

Schema procedeului de calcul este redată în figura 4.

Calculul compartimentului N — 1

9. Se aleg valorile lui K_r.

10. Pentru fiecare valoare a lui K_r se procedează ca la punctele (3—5) prin folosirea valorilor $C_{Ajb(N-1)}$, $C_{AK\,N}$, și $C_{AK(N-1)}$, obținute la punctul 8.

11. Prin întocmirea bilanțului general de materiale între compartimentele $N-2$ și 1, se calulează $C_{AK(N-2)}$, prin folosirea ecuației:

$$\frac{1}{\nu_{Aj}}\, u\left[C^0_{Aj} - C_{Aj(N-2)}\right] = V^0_{\tau s} C^0_{AK} + \\ + V\tau_{e\,(N-1)}\, C_{A\,K\,(N-1)} - V\tau_{b\,(N-2)}\, C_{A\,K\,(N-1)} \qquad (29)$$

12. Bilanțul de materiale pentru ambele curente gaz și solid în compartimentul $N-1$ este:

$$\frac{1}{\nu_{Aj}}\, u\, C_{Ajb\,(N-2)}\,\eta_{Aj(N-1)} = \\ = uC_{Ajb\,(N-2)}\,\frac{C_{Ajb(N-2)} - C_{Ajb(N-1)}}{V_{Aj}\, C_{Ajb\,(N-2)}} = \\ = [V\tau_{e(N-2)}\, C_{AK(N-2)} + V\tau_e\, C_{AKN}]\,\overline{\eta}_{AK} \qquad (30)$$

13. Se află valoarea K_r care verifică ecuația (30). Se obțin astfel valorile $C_{Ajb(N-2)}$ și $C_{A_K(N-2)}$.

14. Se repetă calculul pînă cînd se ajunge la compartimentul 2.

Calculul primului compartiment

15. Se calculează K_r din ecuația (22), folosind valorile C^0_{Aj} și C_{Ajb_1}, obținute la punctul 4.

16. Se calculează C_{Aje_1}, $\overline{C}_{Aj1}$ și $\overline{\eta}_{AK1}$, folosind K_r obținut la punctul (15).

17. Se verifică bilanțul de materiale în primul compartiment:

$$\frac{1}{\nu_{Aj}}\, u\, C^0_{Aj}\,\overline{\eta}_{Aj1} = u\, C^0_{Aj}\,\frac{C^0_{Aj} - C_{Aj1}}{\nu_{Aj}\, C^0_{Aj}} = \\ = (V^0_{\tau s} C^0_{AK} + V\tau_e\, C_{AK2})\,\overline{\eta}_{AK1} \qquad (31)$$

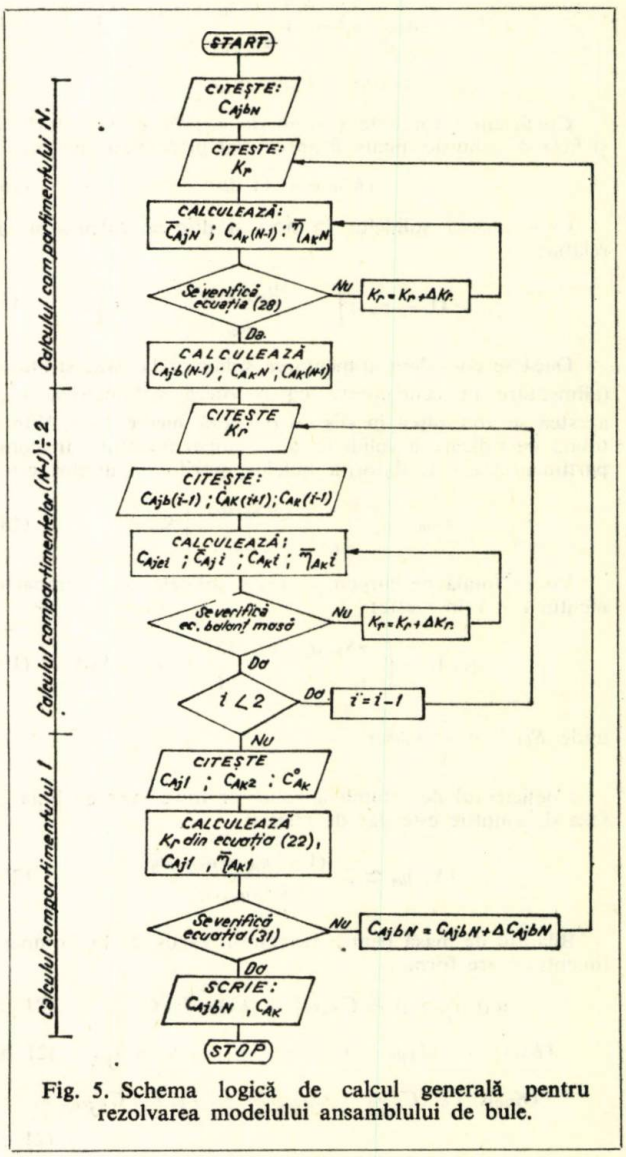


Fig. 5. Schema logică de calcul generală pentru rezolvarea modelului ansamblului de bule.

18. Dacă ecuaţia (31) este verificată, valoarea lui C_{AjbN} propusă la punctul (2) este concentraţia corectă la ieşire a gazului şi valoarea corespunzătoare a lui C^N_{AK} este de asemenea, concentraţia corectă a solidelor la ieşire. Dacă ecuaţia (31) nu se verifică, atunci se admite o altă valoare a lui C_{AjbN} la punctul (2) şi calculele se repetă pînă cînd bilanţul de masă conform ecuaţiei (31) este verificat.

În cazul alimentării solidelor în contracurent, metodica de calcul este aceeaşi, însă în ordine inversă, de la bază la partea superioară a reactorului.

Pentru admiterea lui C_{AjbN} se poate face un calcul stoichiometric.

Schema logică de calcul, generală, pentru rezolvarea modelului ansamblului de bule este prezentată în figura 5.

Notaţii

A_t — aria transversală a reactorului, m²
C_{Aj} — concentraţia reactantului A_j în faza gazoasă la un moment dat, kmoli/m³
C_{Ajb} — concentraţia reactantului A_j în bule, kmoli/m³
C_{Ajn} — concentraţia reactantului A_j în nori, kmoli/m³
C_{Aje} — concentraţia reactantului A_j în emulsie, kmoli/m³
d_b — diametrul bulelor, m
d_p — diametrul particulelor de solid, m
D — coeficient de difuzie moleculară, m²/s
D_R — diametrul reactorului, m
$F_o, F, F(R_i), F_o(R_i)$ — debite masice de alimentare cu solide, kg/s
g — acceleraţia gravitaţiei, m/s²
h — distanţa faţă de distribuitor, m
$(K_{bn})_b, (K_{ne})_b$ — coeficienţii de schimb de gaz între bule şi nori şi nori şi emulsie, s⁻¹
K_f — grup adimensional de viteză pentru strat fluidizat
K_r — constanta vitezei de reacţie, s⁻¹
$(K_r)_b$ — constanta totală de viteză incluzînd toate mecanismele, s⁻¹
$\overline{K}$ — constanta medie a vitezei procesului, m/s
H_{SFIX} — înălţimea stratului fix, m
H_{sf} — înălţimea stratului fluidizat, m
l — lungime, m
M_{AK} — masa moleculară a reactantului A_K, kg/kmol
n — numărul de bule în compartimentul i,
N_o — numărul de orificii pe unitatea de suprafaţă a distribuitorului,
S_{bi} — secţiunea transversală a fazei de bulă în compartimentul i, m²
T_S — temperatura în strat, K
u_{br} — viteza de ridicare a bulelor prin strat raportată la faza de emulsie, m/s
u_f — viteza de fluidizare, m/s
u_{mf} — viteza minimă de fluidizare, m/s
u_b — viteza de ridicare a bulelor prin strat, m/s
u_t — viteza terminală, m/s
u — viteza fictivă a fazei gazoase, m/s
u_o — viteza de intrare a gazului în strat, m/s
$V^0_{\tau S}$ — viteza volumetrică de alimentare cu solide, m³/s
$V_{\tau bi}$ — viteza volumetrică totală de ridicare a solidelor din compartimentul i în $i+1$, m³/s
$V_{\tau e\ (i+1)}$ — viteza volumetrică totală de curgere a solidelor din compartimentul $i+1$ în i, m³/s
W — cantitatea de solide din stratul fluidizat, kg
δ — fracţia de bule din strat,
ε_{mf} — porozitatea stratului la începutul fluidizării,
ε_{sf} — porozitatea stratului fluidizat,
ε_{SFIX} — porozitatea stratului fix,
$\gamma_b, \gamma_n, \gamma_e$ — concentraţia solidelor în bule, nori şi emulsie, kg/m³
η_{AK} — gradul de transformare a reactantului valoros din faza solidă,
η_{Aj} — gradul de transformare a reactantului A_j,
ρ_p — densitatea particulelor de solid, kg/m³
ρ_v — densitatea în vrac a fazei solide, kg/m³
μ — viscozitatea gazului, Ns/m²
ν_{Aj}, ν_{AK} — coeficienţii stoichiometrici ai reactanţilor A_j şi A_K,
τ — timpul, s
τ_o — timpul maxim de consum al granulelor de solid, s
$\bar{\tau}$ — timpul de staţionare a solidelor în reactor, s

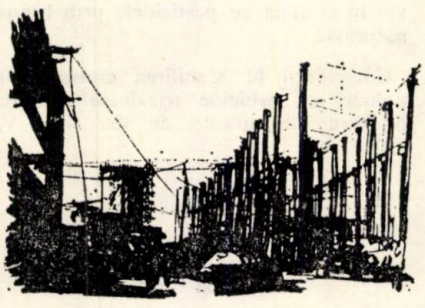
Bibliografie

1. Grigoriu, I., Balasanian, I., Modelarea reactoarelor solid-gaz în strat fluidizat., I., Rev. Chim. 28, nr. 1, 1977, p. 79.
2. Kunii, D., Levenspiel, O., Fluidization Engineering, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1969.
3. Kunii, D., Levenspiel, O.' Ind. Eng. Chem. Fund., 1968, 7, nr. 3, p. 446.
4. Grigoriu, I., Balasanian, I., Soleriu, I., Rev. Chim., 26, nr. 10, 1975, p. 832.
5. Kato, K., Wen, C. Y., Chem. Eng. Sci., 24, 1969, p. 1351.
6. Yoshida, K., Wen, C. Y., Chem. Eng. Sci., 25, 1970, p. 1395.
7. Levenspiel, O., Tehnica reacţiilor în ingineria chimică, Ed. tehnică. Bucureşti, 1967.

ION GRIGORIU şi ION BALASANIAN

Institutul politehnic Iaşi

Facultatea de chimie şi inginerie chimică.



Consfătuirea interjudeţeană „Probleme ridicate de poluarea mediului prin pesticide şi fertilizante".

În zilele de 30—31 octombrie 1976 a avut loc la Drobeta-Turnu-Severin, o consfătuire cu tema menţionată organizată de Consiliul populuar judeţean Mehedinţi — Direcţia generală pentru agricultură şi industrie alimentară, în colaborare cu Academia Republicii Socialiste România Comisia pentru combaterea poluării mediului, Direcţia sanitară judeţeană, Uniunea societăţilor ştiinţelor medicale — filiala Mehedinţi şi Comisiile judeţene pentru protecţia mediului şi combaterea poluării.

La deschidere au luat parte tovarăşii: T. Alexandru, secretar al Comitetului judeţean Mehedinţi al P.C.R. preşedintele Comisiei judeţene pentru protecţia mediului înconjurător, I. Albuleţ, adjunct al secretarului Comitetului judeţean Mehedinţi al P.C.R., prof. dr. doc. V. Ianovici, preşedintele Consiliului naţional pentru protecţia mediului înconjurător, prof.dr.doc.ing. C.A. Vasilescu, membru în Comisia pentru combaterea poluării mediului a Academiei R.S.R.

Au fost prezentate mai multe referate şi comunicări. Dintre acestea se menţionează « Probleme ridicate de poluarea mediului prin pesticide şi fertilizante », de dr.doc. V. Torjescu. Se prezintă cazurile de intoxicare a persoanelor şi de poluare a mediului prin aplicarea neraţională a pesticidelor şi îngrăşămintelor.

« Probleme igienico-sanitare ridicate de poluarea mediului cu pesticide şi fertilizante », de prof.dr.doc. Gh. Zamfir. Sînt abordate aspecte privind poluarea mediului prin folosirea unor produse toxice, care pot pune în primejdie viaţa unor persoane, care le folosesc sau mînuiesc fără precauţiuni speciale.

« Aspecte medico-legale ale intoxicaţiilor cu pesticide », de prof.dr. M. Terbancea şi dr. D. Banciu. Se prezintă statistic cazurile de intoxicare cu unele pesticide în timpul mînuirii acestora sau ingerate în mod accidental.

Dintre comunicările prezentate reţinem:

« Probleme şi tendinţe în cercetarea şi fabricarea pesticidelor selective şi nepoluante », de chim. C. Cociaşu şi ing. Eugenia Halunga. În lucrare se fac unele precizări asupra costurilor de cercetare şi testelor la care se supun pesticidele înainte de a fi lansate pe piaţă. Se analizează principalele clase de pesticide nepoluante şi în special cele din generaţia a treia.

« Reducerea poluării — un obiectiv esenţial în proiectarea instalaţiilor de fabricare a pesticidelor », de ing. C. Popa, ing. S. Marinescu, farm.ing. F. Bucur, ing. B. Lupu, ing. Artemiza Dragomir, ing. I. Vacarciuc, ing. M. Pascu şi ing. Ileana Săvescu. Autorii, pe baza experienţei preconizează elaborarea unor proiecte, prin care să se construiască instalaţii de fabricare a pesticidelor, care să nu contribuie prin emanaţii, ape de spălare, etc. la poluarea mediului din jurul unităţilor industriale.

« Interacţiunea erbicide-fertilizare şi producţia de porumb obţinută în condiţiile unei chimizări complexe », de dr.doc. Cr. Hera, dr. I. Ghinea, ing. E. Triboi, ing. Valeria Chiriţă, ing. Margareta Bologa şi dr. ing. Gh. Stefanic. Autorii pe baza unor cercetări originale, prezintă rezultatele obţinute în culturile de porumb prin utilizarea erbicidelor triazinice.

« Poluarea mediului ambiant prin folosirea pesticidelor cloroderivate la culturile de cîmp », de ing. C. Bălescu. Autorul arată pericolul, pe care îl prezintă utilizarea în continuare a pesticidelor cu clor în poluarea mediului şi respectiv intoxicaţiile ce pot surveni.

« Poluarea pînzelor de apă subterane cu ioni proveniţi din îngrăşăminte », de conf.dr.ing. I. Constantinescu, asist. L. Sabalocs şi asist. Irina Constantinescu. Pe baza unui model matematic autorii arată că solul acţionează ca un schimbător de ioni. Pe baza acestui model se explică poluarea ce poate avea loc în cazul apei freatice.

« Surse de poluarea cu fertilizanţi şi pesticide în judeţul Mehedinţi. Măsuri de atenuare », de ing. C. Bulugiu. Autorul face o trecere în revistă a măsurilor ce au dus la diminuarea poluării solului. « Intoxicaţii cu pesticide la animale », de dr. Gr. Iorgovan. Pe baza unor lucrări de testare, autorul prezintă cazurile de intoxicare ale animalelor ce vin în contact cu pesticidele prin hrana naturală.

« Contribuţii la stabilirea eventualelor poluări cu erbicide triazinice a unor produse alimentare » de dr. doc. V. Lupea şi ing. A. Preda. Pe baza unor cercetări întreprinse pentru decelarea unor erbicide triazinice în mustul şi vinul de struguri autorii arată că din acest punct de vedere nu există un pericol real.

« Dinamica acumulării insecticidelor organo-clorurate, DDT şi HCH în ţesutul adipos uman. de chim. R. Ciupe. Autorul a determinat conţinutul de insecticide clorurate în ţesutul adipos care prezintă valori destul de mari.

« Consideraţii asupra poluării mediului ambiant cu pesticide pe teritoriul judeţului Cluj » de dr. Z. Karacsonyi, dr. I. Ignat, dr. S. Ciurdăreanu. Prin analiza unor subiecţi autorii au determinat gradul de poluare cu pesticide în judeţul Cluj.

« Prevenirea intoxicaţiilor cu pesticide în unităţile horticole din judeţul Cluj », de dr. C. Ţintea, dr. Z. Karacsonyi, chim. O. Bosac şi dr. C. Căseanu. Pe baza experienţei dobîndite în cercetarea cazurilor ce pot duce la poluarea mediului cu pesticide şi mai ales la intoxicaţiile unor persoane care vin în contact cu ele, autorii preconizează luarea unor măsuri pentru prevenirea acestor accidente.

Referatele şi comunicările, audiate de un mare număr de specialişti, au fost urmate de ample discuţii, în care s-a arătat că o chimizare iraţională a agriculturii, neştiinţifică, prin efectele negative, poate constitui un factor de risc pentru faună şi sănătatea populaţiei. Pentru cunoaşterea şi reducerea acestui risc se fac eforturi susţinute, la care participă numeroşi specialişti.

La încheierea lucrărilor, în concluzii, s-a solicitat în continuare un control sever al utilizării pesticidelor şi îngrăşămintelor pentru reducerea la minimum a poluării solului, apelor şi aerului, pentru prevenirea distrugerii faunei şi intoxicării oamenilor şi animalelor, mai ales că numărul substanţelor utilizate în agricultură este în continuă creştere. Ministerul Industriei Chimice încă din acest cincinal va pune la dispoziţia agriculturii pesticide şi îngrăşăminte chimice mai eficiente, selective şi cu grad de toxicitate scăzut pentru insectele folositoare, animale şi oameni.

C. COCIAŞ

* * *

noutăți pe meridiane

• tehnico-științifice

O metodă nouă de producere de nuclee bogate în neutroni

Brookhaven National Laboratory din S.U.A. a pus la punct o metodă nouă pentru producerea de nuclee bogate în neutroni.
Pînă în prezent au fost obținute și caracterizate nucleele: fier-62, tungsten-190, osmiu-196 și radiu-230.
Izotopii menționați sînt obținuți în instalația pentru neutroni de energie cu intensitate medie (M E I N). Unitatea intrată în funcțiune în ianuarie 1975 face parte dintr-un complex ce include un accelerator linear de protoni de 200 me.V (Linac) care lucrează ca injector pentru sincrotronul de 33-beV. Savanții de la diferite organizații care au lucrat pe instalația M E I N au tras următoarele concluzii:

— Fierul-62 a fost primul nuclid descoperit, fiind obținut prin reacția: $^{64}Ni(n, 2pn)\,^{62}Fe$, respectiv prin captarea unui neutron de către Ni^{64} cu cedarea a doi protoni și a unui neutron de la Fe-62. S-a folosit o țintă îmbogățită cu 95% Ni-64. Timpul de înjumătățire pentru fierul-62 este de 68 ± 2 s.

— Tungstenul-190 a fost produs prin reacția: $^{192}Os(n, 2pn)\,^{190}W$, folosind o țintă îmbogățită cu 98% osmiu-192. Timpul de înjumătățire este de 30 ± 1,5 min.

— Osmiul-196 s-a obținut prin reacția: $^{198}Pt(n, 2pn)\,^{196}Os$, utilizînd o țintă îmbogățită cu 95,8% platină-198. Timpul de înjumătățire pentru acesta este de 35 ± 2 min.

— Radiul—230, cel mai greu izotop cunoscut de radiu, a fost obținut prin reacția: $^{232}Th\,(n, 2pn)^{230}Ra$. Acesta are un timp de înjumătățire de 93 ± 3 min.

Corelația cancer-tricloretilenă

Rezultatele finale ale testelor efectuate pe animale în S.U.A., de către National Cancer Institute, în legătură cu acțiunea cancerigenă a tricloretilenei.
Evaluările preliminare au arătat că tricloretilena produce cancer la ficat. Testele efectuate cu acest solvent, utilizat foarte des industrial, au arătat că șoarecii masculi testați cu doze mari (2 339 mg/kg gr) s-au îmbolnăvit de cancer în proporție de 65%, iar atunci cînd doza a fost redusă la jumătate, în proporție de 52%. La 23% din femelele hrănite cu 1 739 mg/kg gr s-a constatat apariția cancerului și la numai 8% atunci cînd doza a fost de jumătate. S-au făcut teste și pe șobolani, dar rezultatele au fost „neconcludente". Mulți au murit în timpul experimentărilor, probabil din cauza unei sensibilități mărite.
Totuși, institutul menționat (N C I) care studiază această problemă nu recomandă fabricanților înlocuirea imediată a tricloretilenei, întrucît uneori este mai periculoasă schimbarea unui produs cu factorul de risc cunoscut, cu un altul, care nu a fost încă testat. (Se referă la înlocuirea tricloretilenei folosită la decafeinizarea cafelei cu clorură de metil, aflată în studiu la National Cancer Institute).

Membrane lichide

Membranele lichide, descoperite din întîmplare în anul 1966 în laboratoarele Societății Exxon Research Engineering, au fost considerate la vremea aceea ca o curiozitate de laborator. La început se părea că ele vor avea o aplicație potențială în separarea unor produse organice, în special a acelor petroliere.
De atunci, însă, utilizarea lor s-a extins mult, în special, la tratamentele biologice sau în scop depoluant.
În practică, membranele lichide se folosesc la: tratarea de urgență a intoxicărilor și otrăvirilor; participarea la eliminarea unor toxine în cazul uremiei cronice; eliminarea metalelor grele din ape reziduale.
Aceste utilizări arată că membranele lichide sînt mijloace de izolare a unor substanțe sau de separare a unora de altele.
Membranele se formează atunci cînd se amestecă substanțe uleioase, apă și un agent de suprafață. În funcție de substanțele utilizate, se pot obține membrane uleioase încapsulînd apă sau membrane de apă care înconjoară picătura de ulei. În practică se formează stropi mici de emulsie, care se asociază în aglomerate de picături cu un diametru de 4 mm, realizîndu-se astfel o emulsie în emulsie. Pentru a „dirija" selectivitatea membranelor, se pot întrebuința diferiți aditivi. Ea poate fi controlată astfel încît să fie foarte stabilă sau să cedeze în anumite condiții. Tot așa se poate dirija difuziunea prin membrană, astfel încît unele molecule să difuzeze, iar altele nu. Alți parametri care pot fi ușor controlați sînt: viteza de difuziune și de adsorbție. Sistemele cu membrane lichide ar putea găsi aplicații în procedeele de extragere a metalelor din minereuri. În cazul utilizării lor în tratarea intoxicațiilor și otrăvirilor, membranele lichide acționează ca un burete pentru extragerea substanțelor toxice din sucul gastro-intestinal. Emulsia care conține și otrava respectivă este eliminată apoi din organism în mod normal.

Reacții ale fluorului elementar reevaluate

Fluorul elementar poate fi folosit treptat și selectiv pentru a înlocui hidrogenul terțiar neactiv din compușii organici, probabil prin reacții electrofile. Reacțiile fluorului elementar cu hidrocarburile saturate au fost considerate ca inerent neselective, deoarece s-a apreciat că implică un proces cu radicali liberi.
Cercetătorii de la Research Institute for Medicine and Chemistry (RIMAC) din Cambridge, au descoperit că, în prezența unor radicali liberi reziduali, fluorul diluat cu azot convertește compușii ultraduri în 3-fluoro-derivați. Selectivitatea reacției, precum și faptul că nu este un proces cu radicali liberi au dus la concluzia că este vorba de un mecanism electrofil.
De asemenea se consideră că fluorurarea unei molecule complexe ar putea fi dirijată într-o singură poziție prin alegerea convenabilă a substituenților polari. Alcoolul terțiar, cetona, esterul, clorul și amidele dezactivate ar putea fi prezente ca grupe funcționale în molecula aflată în reacție.
În afară de derivații 1,3-disubstituiți, cercetătorii de la institutul menționat au mai preparat o serie de intermediari necesari în sinteza steroizilor antiinflamatori (14-alfa-fluorosteroizi), precum și intermediari pentru obținerea steroizilor comerciali (17-alfa-fluorosteroli). Reacția este extrem de simplă, și anume un flux de fluor elementar diluat cu azot sau alt gaz inert este trecut prin soluția formată din celălalt reactant dizolvat într-un solvent inert. În cazul fluorurării hidrocaburilor, randamentele au fost de peste 90%, iar pentru steroizi de aproximativ 70%.

Clorura de dimetilcarbamil poate fi cancerigenă

Cercetătorii de la Institutul Național pentru Protecția Muncii și Sănătății (N I O S H) din S.U.A. afirmă că clorura de dimetilcarbamil ar fi cancerigenă. S-a constatat că acest compus utilizat în laboratoarele de cercetare pentru sinteza carbamaților produce, la contact repetat, iritații ale ochilor, ale pielei și ale căilor respiratorii. Studiile efectuate pe animale au arătat că clorura de dimetilcarbamil duce la apariția tumorilor pielei și la formarea de celule canceroase în nas, atunci cînd aceasta vine în contact cu pielea sau cînd este inhalată.

Agent universal de gelificare

Calspan Corp. Buffalo a pus la punct pentru Agenția de Protecție a Mediului Înconjurător (E P A), formula unei granule uscate „agent universal de gelificare", care imobilizează rapid substanțele chimice periculoase ce au fost vărsate, gelificînd pînă la de zece ori greutatea proprie. Acest material este format din copolimeri cu catene laterale

slab legate din tipul poli-*terț*-butilstirenului copolimerizat cu divinilbenzen (30%), material din clasa copolimerului poliacrilnitril — butadienă (30%); policarboximetilceluloză (25%), gel de silice pentru fluidizare (10%) și polielectroliți foarte solubili în apă, cum ar fi poliacrilamida (5%). Se afirmă că agentul a fost testat cu succes pentru 35 de produse chimice.

Insecticid experimental

A fost experimentat cu succes un insecticid care s-a dovedit a fi foarte eficace contra viermilor de pe plantațiile de bumbac. Denumit Botstar 6, cu formula chimică *o*-etil-4-(metiltiofenil)-S-propilfosforoditionat — compusul va fi testat pe bumbac pe o suprafață de circa 20 000 ha. Conform afirmațiilor specialiștilor de la Societatea Chemagro, acest nou insecticid s-a dovedit eficient împotriva insectelor din familia Heliothis, care au manifestat rezistență sporită față de insecticidele folosite curent.

Noi elastomeri foarte rezistenți

Departamentul de polimeri a Societății Du Pont a sintetizat noi elastomeri termoplastici cu structură hibridă. Procedeul constă în hibridizarea lanțurilor relativ scurte ale polipivalolactonei cu un „schelet" de cauciuc. S-a folosit ca „schelet" terpolimerul etilenă (polipropilenă)-1,4- hexadienă sau, în unele cazuri, poliizoprenul. Cu toate că procedeul nu a fost conceput industrial, cercetările în acest domeniu vor continua, deoarece acești elastomeri sînt foarte rezistenți, și anume au o rezistență mai mare de 1,68 g/den sau mai mult de 20 000 psi, rivalizînd astfel cu cauciucul natural.

Noi tehnologii

Procedeul Kel-Chlor, de **recuperare a clorului din acidul clorhidric,** a fost pentru prima dată aplicat industrial în 1974 într-o instalație cu o capacitate de producție de 600 t/zi, amplasată în Corpus Christi-Texas și aparținînd companiei Du Pont. Procedeul constă din oxidarea acidului clorhidric cu oxigen, cu formare de clor și apă, în prezența oxizilor de azot drept catalizator, într-un curent de acid sulfuric. Reacția de oxidare este puternic exotermă, iar apa rezultată din reacție este preluată de acidul sulfuric care se recirculă, pe măsură ce se formează, asigurînd un grad de conversie al reacției de oxidare de 99,5%. Acidul clorhidric-gaz folosit ca materie primă este introdus într-un striper, unde vine în contact, în contracurent, cu acid sulfuric fierbinte de 80%. Acidul conține apa de reacție și catalizatorul sub formă de acid nitrozilsulfuric ($HNSO_5$). Acesta se descompune în contact cu acidul clorhidric cu formare de acid sulfuric și oxiclorură de azot. Curentul de oxigen care se introduce extrage și dizolvă acidul clorhidric din soluția cu acid sulfuric care se evacuează din striper cu apa de reacție și numai cu urme de acid nitrozilsulfuric. Gazele evacuate din striper, alcătuite din oxiclorură de azot, acid sulfuric și oxigen, intră într-un oxidator cu două trepte și sînt încălzite prin amestecare cu gaze parțial oxidate în afara oxidatorului. Temperatura de lucru este astfel aleasă încît să asigure realizarea următoarelor reacții: descompunerea oxiclorurii de azot în oxid de azot și clor; oxidarea oxidului de azot la bioxid de azot; oxidarea acidului clorhidric cu bioxid de azot, cu formare de oxid de azot, clor și apă.

Clorura de reacție din aceste procese exoterme este valorificată sub formă de abur, care asigură tot necesarul caloric al instalațiilor.

Gazele din oxidator sînt trecute în contracurent într-un absorber cu acid sulfuric, unde are loc absorbția oxiclorurii de azot neoxidate în acid sulfuric. Catalizatorul este regenerat. Cea mai mare parte din acidul clorhidric neoxidat este oxidat în prezența acidului sulfuric și a oxidului și bioxidului de azot, care formează acid nitrozilsulfuric. Apa formată în reacție este evacuată pe la baza striperului în acid sulfuric, din care este eliminată prin supraîncălzire într-un evaporator rapid sub vacuum. Din gazele reziduale care conțin urme de clorură de nitrozil, aceasta este redusă de acidul clorhidric, în prezența silicagelului, la oxiclorură de azot, clor și apă, ultimele două substanțe fiind absorbite de acidul sulfuric. Acidul sulfuric conținînd acid clorhidric este supus unei desorbții într-un striper, acidul clorhidric rezultat fiind reintrodus în circuit. Gazele rezultate din reacție sînt uscate și răcite, în vederea condensării clorului care este stripat apoi pentru a elimina oxigenul dizolvat și acidul clorhidric. Gradul de recuperare a clorului și de utilizare a oxigenului depășesc 99,5%. Pentru obținerea unui grad de conversie atît de ridicat la o singură trecere, este necesară fie existența unor oxidatoare mari, fie o presiune mai ridicată. În procedeul Kel-Chlor se folosește o presiune ridicată, 15 ata.

În cazul în care prezența a circa 1,8% acid clorhidric în clorul lichid nu constituie o piedică în utilizarea acestuia din urmă, separarea finală de acidul clorhidric și oxigen poate fi simplificată, cu reducerea în mod corespunzător a investițiilor. Procedeul poate fi adoptat astfel încît să permită folosirea ca materie primă a acidului clorhidric soluție, precum și a acidului clorhidric conținînd hidrocarburi sau hidrocarburi clorurate sub formă de impurități. Procedeul descris nu servește numai la valorificarea acidului clorhidric rezidual, ci poate fi integrat în fabricațiile existente. Astfel, de exemplu, poate fi înlocuită oxiclorurarea în fabricarea clorurii de vinil monomer pentru a mări randamentul în produsul finit și a se reduce cantitatea de produse secundare. În fabricarea toluendiizocianatului, acidul clorhidric rezidual poate fi transformat în clor, eliminîndu-se practic consumul de clor al instalației.

★

Compania Montedison a realizat **un nou catalizator pentru fabricarea polipropilenei** pe care îl va obține într-o instalație industrială care se va construi în S.U.A. Se afirmă că noul catalizator este de 15—50 ori mai activ decît catalizatorii uzuali folosiți, respectiv, el are o productivitate de 100 000—300 000 t polimer t/produs activ (titan). Catalizatorul poate fi utilizat la temperaturi de lucru mai ridicate, iar polipropilena rezultată cu ajutorul acestuia nu mai necesită o purificare finală pentru eliminarea catalizatorului antrenat, așa cum necesită procedeele convenționale. De asemenea, noul catalizator este puternic stereospecific, așa încît tendința de formare a produselor atactice este minimă.

★

Un nou procedeu de fabricare a acidului tereftalic destinat fibrelor poliesterice, la care se elimină apariția ca subprodus, a sărurilor de potasiu, a fost pus la punct de către companiile Phillips Petroleum și Rhône-Poulenc, sub denumirea de procedeul R.P.P. Acesta este o modificare a procedeului Henkel II, în care acidul benzoic produs din toluen este transformat în acid tereftalic și benzen, în prezență de săruri de potasiu. Din reacție rezultă tereftalat dipotasic, care este transformat în acid tereftalic prin tratare cu un acid, cu formare de săruri de potasiu. În procedeul RPP se realizează o reciclare completă a sărurilor. El este aplicat pe scara semiindustrială într-o instalație amplasată lîngă Lejon-Franța.

★

Compania engleză I.C.I. a anunțat că va construi la Billingham o instalație de **proteine din metanol** cu o capacitate de 50 000—75 000 t/an. Se va folosi procedeul de fermentație ciclică sub presiune, care a fost experimentat într-o instalație-pilot.

Noua instalație, care va fi terminată în anul 1979, se apreciază că va costa 70 mil. dolari, și va fi pusă în funcțiune în anul 1980.

★

Un nou procedeu de încărcare electrostatică a granulelor de pesticide, menit să reducă consumul acestora și, ca atare, gradul de poluare al mediului înconjurător, a fost pus la punct de către Universitatea din Georgia-S.U.A. El constă din trecerea granulelor de pesticide printre electrozi inelari operînd la o tensiune de 1000—2000 V și la o intensitate de 10 μA. Particulele astfel electrizate sînt atrase pe partea inferioară a frunzelor în general atacată. Prin folosirea noului procedeu, necesarul de pesticide scade de 3—4 ori.

La Amiens, în Franța, a fost pusă în funcțiune **prima instalație din Europa pentru fabricarea prin sinteză a l-lisinei.** Această instalație, care dispune de o capacitate de producție de 6 000 t/an l-lisină, este a doua din lume care folosește procedeul japonez Ajinomoto. Ca materie primă principală se folosește acidul acetic. Capacitatea instalației se prevede a fi dublată la 12 000 t în 1982. Din producția rezultată se apreciază că aproximativ 70% vor fi exportate în R. F. Germania, Belgia și Olanda. L-lisina va fi folosită în proporție de 2% ca adaos la furaje și, în special, la turtele de semințe de oleaginoase, pentru a se înlocui făina de soia importată. Prețul *l*-Lisinei a fost stabilit în Franța la 15 franci/kg, nu în funcție de costurile efective, ci la nivelul valorii de înlocuire a făinii de soia. În ipoteza în care prețul făinii de soia ar scădea sensibil, fabricația l-lisinei prin sinteză ar deveni neeconomică.

În prețul de cost al lisinei o pondere mare o au cheltuielile legate de evaporarea soluțiilor, precum și prețul melasei și al amoniacului, ținînd seamă de faptul că pentru o tonă de l-lisină se consumă cinci tone de melasă și o tonă de amoniac. Cheia procedeului o constituie o enzimă importantă din Japonia.

În Japonia au mai fost puse la punct încă alte două procedee pentru obținerea l-lisinei: unul din procedee a fost pus la punct de către Toray, pe bază de acid acetic, și al doilea, o variantă a primului, care pornește de la melasă.

★

Compania japoneză Nitto Chemical în colaborare cu compania nord-americană Standard Oil au pus la punct **un nou catalizator pentru fabricarea acrilonitrilului** prin procedeul Sohio, din propilenă și amoniac. Catalizatorul, denumit NS 733 a fost experimentat pe o instalație industrială începînd din luna mai 1975, iar rezultatele bune obținute au dus la fabricarea pe scară industrială a acestuia. Noul catalizator asigură un randament mai ridicat de reacție, o puritate superioară a produsului finit și o cantitate mai mică de subproduse. Se afirmă că prin înlocuirea catalizatorilor actuali cu catalizatorul NS 733 A în instalațiile existente, se poate realiza o reducere a prețului de cost al acrilonitrilului cu peste 20 dolari/t.

★

În fabricarea acidului fosforic pe cale umedă, purificarea acestuia constituie o problemă care mai creează încă dificultăți. În prezent, există două căi de purificare care folosesc solvenți organici: acidul este extras din faza apoasă impură într-un solvent, care este total sau parțial nemiscibil cu apa, astfel încît impuritățile ionice rămîn în faza apoasă. Din extract, acidul fosforic poate fi recuperat prin distilarea solventului sau prin reextracția acidului în apă. Din păcate, solvenții nemiscibili cu apa sau parțial nemiscibili ca, de exemplu, *n*-butanolul, au puncte de fierbere ridicate, ceea ce duce la consumuri energetice mari la distilare, făcînd-o neeconomică, sau la pierderi mari în apă atunci, cînd se face o reextracție cu apă.

Cea de-a doua cale constă din amestecarea acidului fosforic brut cu un solvent complet miscibil cu apa, ca, de exemplu, metanolul, etanolul sau acetona, în care impuritățile ionice sînt puțin solubile. Se recomandă introducerea unor mici cantități de amoniac, pentru a accelera precipitarea impurităților sub formă de cristale ușor filtrabile. În mod inevitabil, în acest procedeu apar pierderi de acid fosforic, întrucît fierul, aluminiul și magneziul devin insolubile sub formă de complecși de fosfați de amoniu și metalul respectiv sau de fluorofosfat. Precipitatul are și el o valoare nutritivă și poate fi utilizat ca atare în anumite condiții. Purificarea finală în acest procedeu constă din rectificarea soluției pentru recuperarea metanolului. Pe baza acestui procedeu s-au elaborat și alte variante. TVA, de exemplu, a elaborat un procedeu de purificare cu metanol a acidului fosforic pentru producerea îngrășămintelor lichide. Experimental s-a constatat că 90% din fierul, aluminiul și fluorul conținute în acid și circa 70% din magneziu au fost precipitate atunci cînd s-a introdus amoniacul în acid într-o proporție molară $NH_3 : H_3PO_4$ de 0,175 și un raport $CH_3OH : H_3PO_4$ de 2,5 greutate. Circa 10% din P_2O_5 existent în acid se pierde sub formă de fosfați de amoniu și metal, ceea ce reprezintă aproximativ 5% din N și 50% din P_2O_5 solubil în citrat. Tratamentul descris nu are niciun efect asupra carbonului în suspensie. În ceea ce privește eliminarea magneziului, aceasta depinde de raportul dintre fluor și magneziu. În general, magneziul precipită numai dacă raportul F:Mg variază între 0,64 și 2,81. Pierderile de metanol în acest procedeu ating 15 kg/t de P_2O_5.

★

În fabricarea acidului fosforic, compania japoneză Nissau a pus la punct un nou procedeu, denumit New Nissau, care a fost elaborat în vederea folosirii unor roci fosfatice sărace. Față de vechiul procedeu acesta prezintă următoarele avantaje: permite obținerea unui acid fosforic concentrat (40—50% P_2O_5, față de 30% P_2O_5 cît se obținea prin vechiul procedeu) și poate folosi orice fel de rocă fosfatică. El folosește acid sulfuric concentrat pentru atacul rocilor fosfatice. Sulfatul de calciu rezultat cristalizează inițial sub formă de hemihidrat, care este separat prin filtrare. După separare, hemihidratul este spălat cu o soluție de acid sulfuric și acid fosforic diluat, condiții în care se cristalizează sub formă de dihidrat. Apoi este filtrat, acidul fosforic și sulfuric separate se refolosesc la spălarea unei noi șarje de hemihidrat, și apoi sînt introduse la atacul rocilor fosfatice. Dihidratul este apoi spălat cu apă fierbinte, pentru eliminarea excesului de acid. Gipsul rezultat după spălare se prezintă sub forma unor cristale mari, ușor de filtrat, corespunzătoare din punct de vedere calitativ fabricării cimentului. Deși procedeul este folosit în două instalații din Japonia, el nu a fost încercat încă în instalații cu capacități mari și se apreciază că în acest scop mai sînt necesare încă unele îmbunătățiri tehnologice.

★

Neutralizarea uzual folosită în **prelucrarea apelor reziduale conținînd acid sulfuric** este uneori nesatisfăcătoare, întrucît ea nu decurge întotdeauna complet, iar sulful din acidul sulfuric evacuat se pierde. De aceea, în ultimul timp, s-au pus la punct procedee de recuperare care depind de natura contaminanților pe care îi conține acidul sulfuric rezidual. Astfel, acizii reziduali proveniți din faribcarea acrilonitrilului și a caprolactamei, care conțin în afara unor săruri de amoniu termosolubile și impurități organice, pot fi valorificați prin incinerare, întrucît în acest mod bioxidul de sulf se recuperează și poate fi transformat din nou în acid sulfuric. Acest procedeu este însă avantajos numai în cazul în care există cantități mari de acid sulfuric rezidual, care să permită utilizarea la întreaga capacitate a unei instalații industriale. Procedeul nu este aplicabil dacă acidul sulfuric rezidual conține cantități mari de impurități metalice nevolatile. În astfel de cazuri, soluțiile reziduale de acid sulfuric se concentrează prin evaporare directă, situație în care sărurile anorganice cristalizează și se separă prin centrifugare. Procedeul Daido-Japonia permite obținerea unui acid sulfuric de 97%, suficient de concentrat pentru a putea fi reutilizat. Acest procedeu constă din evaporarea soluțiilor reziduale în vid în două trepte. În prima, la o temperatură de 150°C, se obține un acid de 75%, care este introdus într-un al doilea evaporator, unde este concentrat la temperatura de 250°C, într-un aparat cu circulație forțată, obținîndu-se un acid de 97%.

* * *

•cooperare-dezvoltare

În Irlanda, lîngă Cork City, societatea Mitsui — Denman a dat în funcțiune o instalație de bioxid de mangan, cu o capacitate anuală de 12 000 t. Se lucrează după un procedeu electrolitic și se obține un produs de înaltă puritate, realizat din minereu importat. Produsul finit se va exporta pentru producția de anozi.

★

Petroleos Mexicanos va produce la La Congrezera polietilenă de joasă densitate, după procedeul englez I.C.I. Fabrica, are o capacitate anuală de 240 000 t, costă 75 mil. dolari și va intra în funcțiune în 1979. Materia primă necesară va fi furnizată de instalația de cracare a etanului, care are o capacitate anuală de 500 000 t.
Polimerizarea se va realiza după o nouă metodă de autoclavizare, pusă la punct de Imperial Chemical Industries.

★

Dawy Powergas a semnat un contract cu Collier Carbon Chemical, privind proiectarea unei instalații de producere a 300 t/zi CO_2 lichefiat pentru uz alimentar. Ca materie primă se va folosi bioxidul de carbon dintr-un gaz rezidual provenit de la rafinăria de la Wilmington — California a Societății Union Oil.

★

La El Dorado — Ark a început să se extindă capacitatea instalației de substanțe ignifuge, investiții pentru care sînt necesare 9 mil.dolari. Se are în vedere obținerea unei mari producții de produse ignifuge/an, precum și realizarea de sisteme antipoluante pentru efluenții lichizi și gazoși. Darea în funcțiune va avea loc în primul trimestru al anului 1977.

★

Societatea Du Pont a planificat mărirea cu 66% a capacității de producție a fabricii de acid metacrilic glacial de la Belle, ca urmare a creșterii cererilor. Investiția urmează să se finalizeze la sfîrșitul anului 1977.

★

În India a fost dat în producție primul complex petrochimic din țară care prelucrează gazele naturale. În cadrul acestuia, prima instalație intrată în funcțiune a fost cea de metanol, cu o capacitate anuală de 7 000 t. În componența complexului mai intră fabrici de formaldehidă, uree, formalină, adezivi și diverse pudre pentru turnare. Investițiile sînt estimate la 120 mil. rupii.
Complexul prelucrează zilnic circa 500 000 m^3 gaze și se va realiza cu ajutorul tehnic al unui consorțiu nipon format din Mitsubishi Gas Chemical Co. și Marubeni Corporation.

★

Lithium Corporation din S.U.A. a început recent producția la scară comercială a unui nou catalizator, și anume dibutilmagneziul, utilizat la fabricarea polialfa-olefinelor. Se apreciază că acesta poate fi folosit și la obținerea stereocauciucului. Un amestec format dintr-o parte *n*-butillitiu și una de dibutilmagneziu participă la polimerizarea anionică a butadienei.

★

Societatea italiană Pierrel investește 4,5 miliarde lire pentru dezvoltarea complexului farmaceutic de la Capun, care produce substanțe farmaceutice speciale. Printre altele, se vor monta o nouă unitate pentru distilarea solvenților și o fabrică pentru extracția kanamicinei.

★

În cadrul complexului chimic de la Krefeld — Republica Federală Germania — Societatea Guano — Werke investește 7 mil. D.M. pentru realizarea unei instalații care va produce diverse săruri ale acidului fluorosilicic. Aceste substanțe vor fi utilizate la obținerea unor agenți de impregnare pentru tratarea lemnului de construcție, a cherestelei sau a altor materiale de construcție.

★

BTP Tioxide Ltd. a obținut permisiunea să modifice instalația de bioxid de titan. pigment de la Greatham — Anglia.
Această societate este printre primele care a inițiat studierea și aplicarea tehnologiei cu plasmă în vederea obținerii pigmenților de titan din tetraclorură de titan.
Fabrica de la Greatham, cu o capacitate anuală de 30 000 t, intrată în funcțiune în 1972, a fost prima mare unitate industrială a acestei firme care a aplicat procedeul clorhidric.
Ca urmare a perfecționării procedeului, instalațiile inițiale de producere a tetraclorurii de titan vor fi înlocuite cu o instalație mare de clorurare și se va introduce echipamentul proiectat recent pentru oxidare cu plasmă. Pigmenții obținuți vor fi de calitate superioară, rivalizînd cu produsele similare din Japonia și S.U.A.

★

La sfîrșitul anului 1976, în Spania, la Algecinas, a intrat în funcțiune prima instalație de acid tereftalic și dimetiltereftalat din țară. Fabricile au ajuns în cîteva zile la 50% din capacitate, iar pînă la sfîrșitul anului au atins producția proiectată, și anume 70 000 t/an dimetiltereftalat și 40 000 t/an acid tereftalic pur. În acest mod se va satisface necesarul intern, fără a se mai recurge la import.
Instalația de DMT lucrează după tehnologia Eastman, iar cea de TPA, după procedeul AMOCO. Investițiile au fost de 90 mil. dolari.

★

În cadrul complexului său de la Anvers, Societatea BASF a dat în funcțiune o nouă instalație de oxidare a ciclohexanului, care produce anual 120 000 t amestec de ciclohexanonă și ciclohexanol. Investițiile au fost de 100 mil. D.M., în care au fost incluse și utilajele pentru protecția mediului înconjurător.

★

La Feyzin, în Franța, societatea El-france a construit o instalație de cracare ce produce anual 200 000 t etilenă. Costul proiectului a fost de 400 mil.franci francezi. El a fost realizat de firmele „C F E" și Technip.

★

Societatea Krebs a obținut un contract din partea Republicii Socialiste Cuba privind construirea unei instalații de electroliză cu o capacitate anuală de 18 900 t clor și 16 800 t sodă caustică. Fabrica va fi amplasată la Sagua la Grande și va începe să producă la sfîrșitul anului 1978.

★

Firma franceză Speichim a încheiat cu întreprinderea Techmashimport din Uniunea Sovietică un contract în valoare de 175 mil. franci privind proiectarea, livrarea de echipament, construirea și darea în funcțiune a unei instalații de *bis*-fenol A (difenilolpropan). Fabrica va avea o capacitate de 75 000 t/an și va lucra după tehnologia Rhône-Poulenc.

★

În cadrul combinatului de la Knapsack — Republica Federală Germania, Societatea Hoechst a hotărît să mărească producția de pentasulfură de fosfor cu circa 50%, ajungînd să producă anual 30 000 t. Darea în funcțiune a noii capacități va avea loc la sfîrșitul anului 1976. Dezvoltarea producției de pentasulfură de fosfor s-a impus datorită creșterii cererii de acest produs, utilizat la fabricarea insecticidelor și a aditivilor pentru produsele petroliere.

▲▲▲▲

din țările socialiste

Dezvoltarea industriei chimice în R.S. Cehoslovacă

În ultimii treizeci de ani, industria chimică cehoslovacă a cunoscut cel mai mare indice de creștere a producției, producția acestei ramuri industriale la nivelul anului 1975 fiind de 17 ori mai mare decît în anul 1948. Pe întreaga producție industrială, la nivelul anului 1975, ponderea industriei chimice a fost de 11%. În perioada 1945—1975 s-au investit în industria chimică peste 90 miliarde coroane, ponderea investițiilor acordate industriei chimice din volumul total de investiții destinate industriei variind de-a lungul cincinalelor între 15 și 20%.

Dinamica producției principalelor produse chimice (mii t) în perioada 1948—1975 este redată în tabelul 1:

Tabelul 1

Produsul	1948	1960	1970	1975
Acid sulfuric	215	550	1109	1400
Amoniac	29	185	525	900
Uree	0,5	2	60	250
Hidroxid de sodiu	52	143	214	260
Carbonat de sodiu	82	90	104	110
Îngrășăminte chimice (substanță activă)	100	287	709	1015
Etilenă	—	—	120	300
Metanol	0,6	44	77	85
Benzen	40	75	106	160
Fenol	1	9,5	33,5	40
Caprolactamă	0,1	4,5	26,5	33
Anhidridă ftalică	1	2,2	8,6	15
Coloranți organici	2,5	5,2	9,6	12
Materiale plastice și rășini sintetice	25	58	222	500
din care:				
— polietilenă	—	—	29,2	70
— polipropilenă	—	—	—	110
— policlorură de vinil	—	10	40	140
— polistiren	—	0,2	23,2	57
— fenoplaste	4	11	14	16
— ureoplaste	0,6	1,5	1,9	2
Cauciuc sintetic	—	—	49	60
Anvelope (mii bucăți)	690	1100	3700	6000
Fibre chimice	22,5	62,5	100,3	130
din care:				
— sintetice	—	3,2	30,0	61
— poliamidice	—	2,9	20,9	33
— poliesterice	—	0,3	8,1	20
— polipropilenice	—	—	1,0	8
Detergenți	—	8	12,9	15
Celuloză	344	626	653	735
Medicamente (miliarde coroane)	0,5	0,8	1,3	2,4

În perioada 1955—1960, acțiunea de dezvoltare a industriei chimice s-a axat, în special, pe creșterea producției de îngrășăminte și de produse chimice necesare industriei ușoare.

În perioada 1960—1965, producția industriei chimice cehoslovace a crescut cu 65%, ponderea acesteia în volumul producției industriale atingînd 7,5%. În acest cincinal, țițeiul a devenit cea mai importantă materie primă pentru industria organică. În anul 1965, în Cehoslovacia s-au prelucrat 6 mil. t. țiței anual și a început valorificarea acestuia pe cale petrochimică (la Záluzi), prin fabricarea alcoolului etilic și a etilbenzenului. De asemenea, în cursul acestui cincinal s-au pus bazele producției de cauciuc sintetic și de polistiren la Kralupy. În aceeași perioadă s-au construit: o instalație pentru fabricarea fibrelor poliesterice la Planá, una pentru fabricarea dimetiltereftalatului, la Rybitvi, o instalație pentru îngrășăminte, la Lovosice, și s-au dezvoltat capacitățile de producție ale instalațiilor de prelucrare a cauciucului de la Púchov, Praga și Gottwaldov. La Sala s-a construit un nou combinat de azot, iar la Neratovice o instalație de caprolactamă. De asemenea, în Slovacia s-au construit instalații de fenol, de polietilenă de înaltă presiune, de polipropilenă, de etilbenzen, de etilenoxid și de etilenglicol.

În perioada 1960—1965, producția de îngrășăminte cu azot a crescut cu 60%, iar cea de îngrășăminte fosfatice cu 100%. În același interval, producția de materiale plastice și de rășini sintetice s-a dublat, iar cea de fibre chimice a crescut de șase ori. De asemenea, a crescut producția de coloranți organici de sinteză.

Între anii 1965 și 1970, corespunzînd celui de-al patrulea plan cincinal, producția industriei chimice a crescut cu 58%. Dintre subramuri, petrochimia a cunoscut cea mai mare dezvoltare, în anul 1970 capacitatea de prelucrare a rafinăriilor atingînd 10 mil. t. În această perioadă s-au construit: instalația de policlorură de vinil de la Nováky, instalația de hidrogenare și de gaz de sinteză din cărbuni, o instalație de piele artificială pe baza unui procedeu propriu (Barex), la Chropyne, o instalație de rețele cord, la Otrokovice, o instalație de fibre poliamidice, la Humenné și una din fibre poliesterice, la Senica. La sfîrșitul anului 1970 producția de îngrășăminte chimice a atins 700 000 t/an, ca urmare a dezvoltării capacităților de producție de la Strazske, Rybitvi și Sala, iar cea de fibre chimice, 30 000 t/an. În cursul celui de-al patrulea plan cincinal s-au construit o instalație de fibre polipropilenice de 30 000 t/an la Bratislava, pe baza unui procedeu propriu, și o instalație pentru fabricarea epiclorhidrinei, la Spolek, pe baza unor procedee importate. De asemenea, s-a dezvoltat producția de auxiliari pentru industria textilă și de pielărie, de plastifianți, de antioxidanți și de alte produse necesare prelucrării materialelor plastice și cauciucului, producția de agrochimicale, precum și de reactivi.

În cursul celui de-al cincilea plan cincinal (1970—1975) producția industriei chimice a crescut cu 55%, cele mai importante dezvoltări concentrîndu-se în sectorul petrochimiei, în cadrul căruia s-au realizat cooperări cu R. D. Germană. De asemenea, s-au mărit producția de îngrășăminte chimice, prin realizarea unor noi instalații la Steti, Sturovo și Chropyne, producția de cauciuc sintetic, la Kralupy, și de anvelope, la Otrokovice. Paralel, au cunoscut sporuri importante de producție industria de medicamente, de produse fotochimice, industria de lacuri și vopsele, de prelucrare a materialelor plastice și de coloranți.

Dinamica producției de antidăunători exprimată în miit este prezentată în tabelul 2:

Tabelul 2

	1948	1950	1960	1970	1975
Total antidăunători	2	2	5	10	12,5
din care:					
— insecticide	0,5	0,5	1,5	1,7	2,0
— erbicide	1,0	1,0	3,0	6,5	7,9
— fungicide	0,4	0,4	0,4	0,9	1,1
— alte produse	0,1	0,1	0,1	0,9	1,4

Producția de viscoză a crescut de la 40 000 t în 1948 la 49 800 t în 1975, iar cea de rețele cord, de la 5 000 t în 1948 la 22 000 t în 1975. Producția de fibre poliamidice a crescut de la 2 300 t în 1950 la 36 400 t în 1975, cea de fibre poli-

esterice, de la 300 t în 1950 la 22 600 t în 1975, iar cea de fibre polipropilenice a atins în anul 1975 6 700 t. La realizarea noilor instalații s-au folosit atît tehnologii proprii, cît și tehnologii importate.

Producția de îngrășăminte chimice cu azot a început pe bază de cărbuni. La Záluzi, s-a pus în funcțiune prima instalație pentru fabricarea gazului de sinteză folosind ca materie primă hidrocarburi lichide. Primele îngrășăminte complexe au fost fabricate la Sala, Chemko, Strazske și Rybitvi, iar primele îngrășăminte granulate, la Bratislava.

Industria de antidăunători, produce insecticide clorurate de tip DDT și HCH, compuși organomercurici, insecticide pe bază de esteri fosforici (DTHP, Metation, Intration, Fosfotion), erbicide de tip triazinic (Simazin, Antrazin) la Bratislava, la Usti nad Labem, Neratovice, Brno și Rybitvi. De asemenea, se produc și erbicide speciale, de exemplu burexul pentru sfecla de zahăr.

În ceea ce privește fibrele poliamidice, producția de caprolactamă a început în perioada 1950—1955 la Zilina, iar cea de fibre poliamidice la Planá. În perioada 1955—1960 s-a construit o instalație de capron la Humenné. În anul 1959 a fost pusă în funcțiune o instalație-pilot de fibre poliesterice, iar în perioada 1960—1965 s-a construit pe același amplasament o instalație industrială prin proces continuu după procedeul Zimmer, care s-a extins în anul 1975. Odată cu dezvoltarea producției de fibre sintetice s-au construit și instalații pentru producția de materii prime. Datorită dezvoltării unor capacități s-a ajuns la un consum anual de 10 kg pe locuitor la fibrele chimice, din care 5,5 kg pe locuitor la fibrele sintetice. Cea mai mare rafinărie, cu o capacitate de prelucrare de 8 mil. t țiței/an, se află la Bratislava. În apropierea centrului petrochimic de la Záluzi a fost pusă în funcțiune o uzină de cauciuc sintetic. În afara instalațiilor de piroliză, de polietilenă de joasă presiune, de polipropilenă, de fenol, de etilbenzen, de etilenoxid și de glicol, care au fost puse în funcțiune în cincinalele anterioare, în anul 1975 au intrat în funcțiune o nouă instalație de piroliză cu o capacitate de producție de 200 000 t/an etilenă, o instalație de etilenoxid de 45 000 t/an și o instalație de polietilenă de joasă presiune de 40 000 t/an. În prezent se află în construcție o nouă instalație de polietilenă de joasă presiune de 80 000 t/an, care urmează a fi dată în funcțiune pînă la sfîrșitul anului 1977.

Cel de-al doilea centru petrochimic s-a construit la Záluzi, unde funcționează instalații de etanol, etilbenzen, butanol și octanol. În colaborare cu R. D. Germană, în anii 1971—1972 a început construirea unei instalații de polietilenă de medie presiune și a uneia de polipropilenă, cu o capacitate de producție de 80 000 t/an.

Dinamica producției industriei petrochimice în perioada 1948—1975 (mii t) este redată în tabelul 3.

Tabelul 3

Produsul	1948	1960	1970	1975
Benzină auto	189	497	897	1 480
Motorină	119	1 169	2 937	3 850
Asfalt	40	400	858	1 320
Parafină	2	5	11	20
Etilenoxid și glicol	—	2	15	25
Fenol	—	—	25	43
Metanol	—	43	78	90

Producția de materiale plastice a fost concentrată în anul 1948, după cum urmează: fenoplaste la Záluzi, aminoplaste la Ostrova, Rybitvi și Zilina, poliamide la Zilina și, mai tîrziu, policlorură de vinil la Nováky.

În perioada 1950—1955 a început producția de rășini alchidice la Usti nad Labem, precum și cea de rășini epoxidice. De asemenea, a început și producția de siliconi.

În anul 1965 a început producția de polietilenă și polipropilenă și apoi cea de polistiren și de cauciuc sintetic. În anii care au urmat s-a lărgit sortimentul de polimeri prin fabricarea de copolimeri ABS, copolimer clorură de vinil — acetat de vinil, producția anului 1975 fiind de 500 000 t materiale plastice.

Consumul de materiale plastice (mii t) pe ramuri industriale a evoluat în perioada 1970—1975 după cum reiese din tabelul 4.

Tabelul 4

	1970	1975
Construcția de mașini	83,0	130,0
Construcția de locuințe	74,0	125,0
Ambalaje	16,0	57,0
Industria chimică, mobilă, piele, celuloză și hîrtie	85,0	97,0
Agricultură	2,0	10,0
Bunuri de consum	12,0	15,0

În anul 1970 a început să se producă cauciuc policloroprenic, precum și piele sintetică, de tip Barex, pusă la punct de către Institutul de cercetări pentru prelucrarea cauciucului și a materialelor plastice de la Gottwaldov. Producția de lacuri și vopsele în perioada 1948—1975 a prezentat dinamica redată în tabelul 5 (mii t).

Tabelul 5

	1948	1950	1960	1970	1975
Total lacuri și vopsele	25	30	80	165	216
din care:					
— lacuri pe bază de ulei	15	16	30	44	46
— lacuri pe bază de rășini sintetice cu uleiuri	4	5	20	65	85
— lacuri pe bază de rășini sintetice fără uleiuri	—	—	5	10	21
— lacuri în emulsie apoasă	—	—	—	10	20
— lacuri nitro	5	5	20	30	30

Trebuie menționat că în ultimii ani s-a dezvoltat producția de lacuri pe bază de rășini epoxidice și poliesterice, poliuretanice, poliacetat de vinil, clorcauciuc și rășini acrilice. Producția de coloranți organici de sinteză se realizează la Usti nad Labem și la Rybitvi, unde se află și un centru de cercetări. Dinamica producției de coloranți (t) în perioada 1948—1975 este redată în tabelul 6.

Industria de prelucrare a cauciucului a cunoscut o puternică dezvoltare, așa cum rezultă din tabelul 7.

Producția de anvelope radiale a început în cursul celui de-al cincilea plan cincinal la uzinele de la Puchov și Ostrokovice pentru autoturisme și camioane pe bază de licență franceză pentru rețelele cord din poliamide și pe bază de licență sovietică pentru rețele din oțel. Producția de articole tehnice

Tabelul 6

	1948	1950	1960	1970	1975
Coloranți direcți normali	200	500	700	500	180
Coloranți direcți tip Saturn	—	—	500	1500	2000
Coloranți azoici și de developare	—	—	—	90	130
Coloranți de sulf	500	500	1000	1120	—
Coloranți acizi	50	100	300	370	720
Coloranți complecși cu metal la colorant 1:1		—	50	370	460
Coloranți complecși cu metal la colorant 1:2		—	20	125	300
Coloranți de dispersie	—	—	—	70	310
Coloranți reactivi	—	—	—	770	1260
Pigmenți organici	—	—	—	540	850
Coloranți speciali	1150	1200	1300	1600	2000
Agenți optici de albire	—	—	100	800	1150
Total coloranți	2000	2500	5070	9850	10580

din cauciuc pentru industria automobilelor a atins 30 000 t/an. Acestea se realizează în cadrul unor întreprinderi special

Tabelul 7

	1948	1950	1960	1970	1975
Anvelope, mii buc.	690	800	1100	3700	6000
Benzi transportoare, mii m²	57	100	733	912	995
Tălpi pentru încălțăminte, mii m²	100	200	910	4000	2900

profilate. În ceea ce privește consumul de cauciuc pe locuitor, R. S. Cehoslovacă ocupă unul dintre primele locuri în lume. În cadrul întregii producții de articole din cauciuc, consumul de cauciuc sintetic reprezintă aproximativ 50% din consumul total de materii prime. În anii care urmează, în industria de prelucrare a cauciucului se prevede o extindere a utilizării cauciucului sintetic și, în special, a celui poliizoprenic și polibutadienic și a rețelelor metalice.

Producția de detergenți de tipul sulfaților de alchil a atins în anul 1975 4 000 t, ca și cea de detergenți alchilaromatici sulfonați, iar cea de detergenți speciali, 6 000 t, ca și cea de produse neionice. Producția de produse auxiliare pentru industria cauciucului a ajuns în anul 1975 la 15 000 t, din care 9 200 t agenți de vulcanizare și 2 300 t antioxidanți.

Producția de filme fotografice alb-negru și color a crescut de la 400 000 m² în 1950 la 2 400 000 m² în 1975, iar cea de hîrtie fotografică alb-negru și color, de la 1 200 000 m în 1950 la 7 000 000 m² în 1975. O dinamică spectaculoasă a cunoscut și producția de reactivi chimici, crescînd de la 80 mil. coroane în anul 1950 la 500 mil. coroane în 1975. Industria de medicamente s-a dezvoltat în principal prin realizarea de substanțe medicamentoase, care în trecut se importau și se condiționau în țară. În această situație se află penicilina, amidopirina, vitamina D2 și D3, fenacetina, vitamina C, B2, E și toată gama de antibiotice. Paralel cu medicamentele de uz uman, s-a dezvoltat și producția de biostimulatori pentru animale, producîndu-se vitaminele A, B2, B6, C, D, E, K, antibiotice, coccidiostatice, lisină. Cercetările din industria de medicamente sînt axate pe obținerea de medicamente cu acțiune asupra sistemului nervos, antiflogistice, antireumatice, citostatice, antihistaminice și pentru combaterea maladiilor cardiovasculare. De asemenea, s-au extras alcaloizi din secară cornută. O dezvoltare importantă a cunoscut și producția de materiale dentare.

În tabelul 8 se prezintă dinamica producției de medicamente (mil. coroane) în perioada 1948—1975.

Tabelul 8

	1948	1950	1960	1970	1975
Producția totală din care:	350	400	500	1500	2430
Antibiotice de uz uman	—	10	50	200	450
Alcaloizi din secară cornută	10	20	50	100	150
Produse dentare	5	10	20	35	57
Biostimulatori	5	10	50	200	400
din care 1-lisină	—	5	20	130	290

În privința producției de reactivi necesari pentru diagnostic, se prevede o dezvoltare și o diversificare a producției de enzime, substanțe pentru diagnostic, substanțe dezinfectante, produse pentru cromatografie și reactivi spectrali puri.

Activitatea de cercetare pentru întreaga industrie chimică cehoslovacă este realizată în 18 institute centrale de cercetări, precum și în laboratoare de cercetări uzinale, numărul angajaților în această activitate reprezentînd circa 6% din numărul angajaților totali din industria chimică. Costul anual al cercetării reprezintă 2 pînă la 3% din valoarea totală a producției industriei chimice. Cele mai mari cheltuieli se fac în domeniul prelucrării țițeiului, petrochimiei, fabricării de îngrășăminte, materiale plastice, cauciuc sintetic. fibre sintetice, coloranți organici, antidăunători, medicamente și reactivi. Industria chimică cehoslovacă cooperează cu R.D. Germană în domeniul fibrelor chimice, cu R. P. Polonă, în domeniul producției de sulfură de carbon și de cauciucul cloropenic, cu R. P. Ungară, în fabricarea de anhidridă maleică și cu Uniunea Sovietică, în domeniul producției unei game largi de produse chimice și intermediare. Trebuie menționat faptul că în industria chimică cehoslovacă 60% din materii prime sînt provenite din import și numai 40% sînt de proveniență indigenă.

* * *

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Higroscopicitatea îngrăşămintelor chimice. I.Sisteme din două componente. S-au studiat sistemele binare formate dintr-un îngrăşământ chimic sub formă de sare şi apă, în vederea determinării gradului de higroscopicitate a sărurilor respective, şi anume: K_2SO_4; $NH_4H_2PO_4$; KCl; $(NH_4)_2SO_4$; $CO(NH_2)_2$; NH_4NO_3; $Ca(NO_3)_2$. Au fost trasate izotermele care exprimă variaţia umidităţii critice relative a sărurilor cercetate în funcţie de temperatură. Cercetările teoretice efectuate prezintă considerabilă valoare practică pentru tehnologia îngrăşămintelor chimice.

Jäger, L., Jambor, J., Kozler, J. şi Nedved, J. Chem. Prům., 26(51), nr. 8, aug. 1976, p. 406—408.

Calculul datelor termodinamice, şi al echilibrelor de reacţie la poli- şi perhalogenhidrocarburi. Autorii studiază schimbul Cl—F în hidrocarburi din seriile C_1 şi C_2 cu scopul găsirii unor procedee adecvate de obţinere pentru anumite combinaţii clorfluormetan sau clorfluoretan. În vederea calculului entalpiei de reacţie şi pentru evaluarea stării de echilibru în aceste sisteme este necesară cunoaşterea entalpiei de formare standard, a entropiei standard şi a capacităţii calorice molare în domeniul de temperatură corespunzător, pentru toţi reactanţii şi pentru eventualele produse rezultate. Aceste date sînt incomplete la ora actuală în ceea ce priveşte poli- şi per-halogenhidrocarburile. Scopul lucrării este completarea datelor care lipsesc în acest domeniu.

Kauschka, G. şi Kolditz, L. Z. Chem. (Leipzig), 16, nr. 10, 1976, p. 377—385.

Spectrele în infraroşu îndepărtat ale 1,2-dihalogenetanului solid. Cu ajutorul unui interferometru au fost măsurate spectrele în infraroşu îndepărtat ale unor etanuri halogenate (1,2-diclor, dibrom- şi diiodetan), la temperaturi cuprinse între 70 şi 245°K. Au fost urmărite frecvenţele de vibraţii ale cristalului la temperaturi atît scăzute cît şi înalte. Frecvenţele observate la temperaturi scăzute în cazul 1,2-dicloretanului sînt corespunzătoare cu cele calculate cu ajutorul unei relaţii indicate.
Natura tranziţiei de faze este calculată pe baza dependenţei de temperatură a spectrelor.

Hiraishi, J., Bull. Chim. Soc. Japan. 49, nr. 8, aug. 1976, p. 2204—2206

Echilibrul protonării 1,3,5-trinitrobenzen-fenoxidului. A fost determinat echilibrul în reacţia de protonare a 1,3,5-trinitrobenzen-fenoxidului în soluţie apoasă de acid sulfuric şi în soluţii apoasă şi etanolică de acid clorhidric. Acidul conjugat al complexului τ, un acid nitronic, manifestă proprietăţi acide similare cu acelea ale acidului picric şi ale acizilor cianocarboxilici. Acidul nitronic este acid mai slab în mediu etanolic decît în mediu apos.

Buncell, E. şi Eggimann, W., Can. J. Chem., 54, nr. 15, aug. 1976, p. 2436—2444.

Reacţia *n*-hexanului cu vapori de apă pe catalizator de nichel, la 1 atm. Scopul acestei lucrări de cercetare este stabilirea proprietăţilor catalitice ale unui catalizator cu 15% Ni depus pe alumină (preparat de Leunawerke-R.D.G.) în reacţia indicată în titlu. Se descriu aparatura utilizată, condiţiile preliminare: constanţa activităţii catalitice în timp, distribuţia temperaturii în stratul catalitic. Compoziţia amestecului reacţionat, obţinută în diferite condiţii de lucru, este comparată cu valorile la echilibru.

Traply, G., Parlagh, Gy., Rácz, Gy., Steingaszner, P şi Székeky, Gy., Acta Chim. Acad. S. Hung. 88, nr. 3, 1976, p. 223—234.

Influenţa masei moleculare asupra vitezei de creştere a sferolitelor şi asupra comportării la topire a fracţiunilor de poli(oxid de etilenă). Viteza de creştere a sferolitilor este un proces controlat de nucleaţie. În articol se arată influenţa masei moleculare asupra procesului de cristalizare dintr-o topitură a unor fracţiuni de poli(oxid de etilenă), precum şi asupra comportării la topire. Pentru a se studia influenţa masei moleculare asupra unor parametrii, ca: cristalinitatea, punctul de topire la echilibru şi energia liberă de formare a nucleului de mărime critică, au fost măsurate vitezele de creştere izotermică în vecinătatea punctului de topire. Drept tehnici de lucru au fost folosite microscopia optică şi calorimetria diferenţială de analiză. S-a constatat ca pentru un timp constant de cristalizare, entalpia aparentă de topire este funcţie de temperatura de cristalizare. Valoarea energiei libere de formare a unui nucleu cu dimensiuni critice, în aceleaşi condiţii de subrăcire, creşte cu masa moleculară, împreună cu valoarea energiei libere la suprafaţa cristalului.

Martuscelli, E. şi Scafora, E., Chim. Ind. (Milano), 58, nr. 9, sept. 1976, p. 601—605.

Floculareа apei tulbure de către săruri de aluminiu. Deşi aplicarea tehnicii folosirii unor săruri de fier şi de aluminiu drept agenţi de floculare este de mult cunoscută, în schimb, mecanismul procesului de floculare este încă în mare măsură necunoscut.
Autorii au studiat floculareа unor suspensii coloidale de floridină în apă de către sulfatul şi policlorura de aluminiu. Urmărindu-se variaţia turbidităţii reziduale în funcţie de *p*H-ul mediului, la două temperaturi şi diferite concentraţii în săruri de aluminiu; s-a constatat că floculareа turbidităţii depind sensibil de *p*H şi de concentraţia în ioni de aluminiu şi mai puţin de temperatură. Policlorura de aluminiu are proprietăţi floculante mai puţin accentuate decît sulfatul de aluminiu. Diferenţa de comportare observată la cele două săruri de aluminiu, după valorile potenţialului electrocinetic, este atribuită prezenţei unor specii polimere solubile, pe cînd floculareа pare să fie datorită formării hidroxidului insolubil.

Liberti, G., Pedretti, F., Barbieri, G. şi Agamennone, M., Chim. Ind. (Milano), 58, nr. 9, sept. 1976, p. 606—610.

Aplicarea teoriei Flory-Huggins la echilibrele de fază nematic-izotropic. Pentru estimarea diagramelor compoziţie-temperatură în cazul sistemelor binare solvent nematic-solut lichid nemezomorf sau al amestecurilor de două substanţe nematice, sînt utilizate relaţiile Flory-Huggins pentru potenţiale chimice. Din datele privind scăderea temperaturii de tranziţie nematic-izotropic, cauzată de prezenţa solutului, se pot evalua entalpia de tranziţie şi raportul coeficienţilor de activitate-limită ai solutului în fazele nematică şi izotropică.

Kronberg, B. şi Patterson, D., J. Chem. Soc., Faraday II, 72, nr. 9, 1976, p. 1686—1693.

Efectul mărimii şi formei moleculelor de solut asupra ordinei de orientare în sisteme cu cristale lichide. Gradul de ordonare într-un cristal lichid nematic este descrisă prin parametrul de ordonare S. Pentru substanţa nematică *p*-metoxibenziliden-*p*-*n*-butilanilină (MBBA) a fost studiată dependenţa lui S, de temperatură şi de natura solutului (21 de sisteme), prin r.m.n. şi diagrame de fază. Se discută influenţa volumului molar al solutului asupra coeficienţilor de activitate la diluţie infinită ai solutului în fazele nematică şi izotropică.

Kronberg, B., Gilson, D. F. R. şi Patterson, D., J. Chem. Soc., Faraday II, 72, nr. 9, 1976, p. 1673—1685.

Cataliza metalică în reacţii organice. Produse şi aspecte stereochimice ale izomerizării heptenelor cu sistemul tri-izobutil-aluminiu-bis-N-metilsalicilidenaminonichel. S-a studiat izomerizarea unor olefine C_7 în prezenţa triizobutilaluminiu-bis-N-metilsalicilidenaminonichelului. S-a stabilit că susceptibilitatea faţă de izomerizare a olefinelor este legată de structura acestora. S-a găsit de asemenea că reactivitatea olefinelor depinde de raportul molar al aluminiului faţă de nichel. În articol sînt descrise o serie de reacţii de izomerizare, prepararea unor combinaţii, ca şi studiul reacţiilor şi al combinaţiilor rezultate.

Giacomelli, G., Menicagli, R. şi Lardicci, L., J. Chem., Soc., Perkin Trans., nr. 18, 1976, p. 1904—1907.

Studiul catalizatorilor de reformă bimetalici, pe un reactor de dimensiuni de laborator. Experienţele au fost efectuate în scopul cunoaşterii empirice a efectului reniului. Pe un catalizator bimetalic obţinut de autori s-au studiat efectele temperaturii de reducere şi ale tratamentului preliminar special (de după reducere). S-a stabilit că, sub aspectul creşterii stabilităţii, care are loc sub acţiunea conţinutului de reniu al catalizatorului, este avantajos ca reducerea să se efectueze la o temperatură ridicată (540°C). A fost pusă în evidenţă activitatea iniţială de hidrocracare, caracteristică catalizatorilor bimetalici; prin tratare preliminară cu o benzină cu conţinut ridicat de sulf, s-au obţinut rezultate favorabile în domeniul diminuării acestui efect dăunător. S-a determinat influenţa exercitată de reducerea presiunii de lucru asupra duratei de viaţă şi a randamentelor în diverse componente.

Tóth, L., Péter, I. şi Hevesi, J., Magy. Kém., Lapja, **31**, nr. 5, mai 1976, p. 261—263.

Oxidarea catalitică omogenă a etilbenzenului 4. Descompunerea -hidroperoxidului de α-feniletil în prezenţa acetilacetonaţilor de cobalt, în solvenţi inerţi. S-a studiat descompunerea hidroperoxidului de α-feniletil în prezenţă de $Co(acac)_2$ şi $Co(acac)_3$, în atmosferă de oxigen, respectiv de argon. S-a constatat că descompunerea hidroperoxidului este accelerată de $Co(acac)_3$ printr-un ciclu catalitic implicînd schimbări de valenţă. Descompunerea este precedată de o reacţie rapidă de formare de complex, care are loc între $Co(acac)_2$ şi hidroperoxid; aceasta nu este influenţată de prezenţa oxigenului, în domeniul de temperatură examinat. Apa formată în cursul procesului de descompunere dezactivează $Co(acac)_2$, iar în prezenţa oxigenului, ca reacţie secundară se oxidează liganzii $Co(acac)_2$. Drept urmare a acestor două procese, viteza, iniţial mare a descompunerii hidroperoxidului, scade la zero într-un timp relativ scurt. Au fost determinate constanta de viteză la 50°C a formării şi descompunerii complexului $Co(acac)_2ROOH$, precum şi energia de activare aparentă a reacţiei brute.
S-a stabilit de asemenea că, în prezenţă de $Co(acac)_3$, descompunerea -hidroperoxidului prezintă o perioadă de inducţie, atît în atmosferă de argon, cît şi în cea de oxigen. Aceasta artă că descompunerea hidroperoxidului este catalizată şi în acest caz de $Co(acac)_2$ provenit din descompunerea $Co(acac)_3$. În prezenţa oxigenului, perioada de inducţie este mai lungă decît în atmosferă de argon. A fost determinată energia de activare aparentă a reacţiei brute calculată pe baza vitezei maxime a descompunerii hidroperoxidului.

Vasvári, G. şi Gál, D., Magy. Kém. Folóyoirat, **82**, nr. 8, aug. 1976, p. 377—385.

Reactivitatea stărilor $(^1\Delta g)_2$ şi $^1\Delta g$ ale oxigenului, produse prin excitaţie cu laser. Se studiază cantitativ reactivitatea oxigenului în stările $(^1\Delta g)_4$ şi $^1\Delta g$, produse prin excitaţie cu laser, în reacţia $^1\Delta + M \xrightarrow{k_q} 3O_2 + M$, unde M reprezintă substratul: 9,10-dimetilantracen, tetrafenilciclopentadienonă şi 1,3-difenilizobenzofuran. De asemenea, se studiază reacţia chimică $^1\Delta + M \xrightarrow{k_r} MO_2$ unde M este trietilamină sau tropinonă.

Evans, D. F. şi Tucker, J. N., J. Chem. Soc., Faraday II, **72**, nr. 9, 1976, p. 1661—1666.

INGINERIE CHIMICĂ

Transferul de masă la curgerea bifazică anulară. A fost studiată interacţiunea între un film de lichid din apropierea peretelui şi un flux de picături în fază gazoasă, în ipoteza că viteza de depunere a picăturilor este egală cu viteza de antrenare în orice punct al coloanei. Au fost formulate modele matematice care să verifice determinările experimentale de interacţiuni obţinute prin metoda de injecţie cu colorant, şi anume: un model simplu care ţine seamă atît de filmul de lichid, cît şi de picături; un profil care ţine seama de profilul universal de viteză şi de difuzivitatea turbidităţii prin filmul de lichid; un model care ia în considerare diferenţa de viteză între faza de gaz şi faza de lichid dispers.

Andreussi, P. şi Zanelli, S., Ing. Chim. Ital., **12**, nr. 7—8—9—, iul.—aug.—sept. 1976, p. 132—136.

Distribuţia şi dispersia radicală a unui lichid în coloane cu umplutură cu flux bifazic în echicurent: influenţa dimensiunii şi formei umpluturii. Deşi cu privire la turnurile cu umplutură cu flux bifazic în echicurent există documentare bogată în ceea ce priveşte regimurile de curgere, presiunea, transferul de masă de la gaz la lichid etc., nu s-a dat atenţie problemei distribuţiei lichidului.
Autorii au studiat distribuţia şi dispersia radială într-o coloană cu umplutură, cu flux bifazic în echicurent. Drept umplutură s-a folosit atît umplutura Berl de 6 mm, cît şi inele Raschig de 6 şi de 12,5 mm. După cum s-a constatat într-o lucrare anterioară, în apropierea regimului pulsatoriu, lichidul tinde spre centru, aşa încît gazul curge preferenţial în apropierea peretelui. Acest fenomen este remarcabil la umplutura Berl, mai slab în cazul inelelor Raschig de 6 mm şi neobservabil la inele Raschig de 12,5 mm. Diferenţa de comportare poate fi corelată cu valorile diferite ale factorului de dispersie radială în fiecare umplutură, independent dacă există sau nu flux de gaz. Acest factor scade cînd creşte viteza fluxului de gaz, în special cînd vitezele de flux de lichid sînt foarte mari. În cazul folosirii inelelor Raschig nu se observă, însă, nici o variaţie a factorului de dispersie cu viteza fluxului. La umpluturi de aceeşi dimensiune, factorul de dispersie este mai mare la inele Raschig decît la umplutura Berl.

Baldi, G. şi Specchia, V., Ing. Chim. Ital., **12**, nr. 7—8—9, iul.—aug.—sept., 1976, p. 107—111.

Aspecte cu privire la ingineria de reacţie şi chimică a celulelor cu pat fix şi fluidizat. Celulele electrochimice cu pat fix şi cu pat fluidizat sînt utilizate pe scară largă în chimia tehnologică. Modul de acţionare a acestor sisteme de electrozi manifestă unele aspecte legate de suprafaţa specifică a electrolizilor, intensivizarea transportului de materiale şi reparaţia potenţialului în electrod. Potenţialul tehnologic la celule cu pat fix şi cu pat fluidizat se găseşte în domeniul separării de metale din soluţii diluate, oxidării şi reducerii de reactanţi anorganici şi organici de concentraţii reduse, transformărilor de componente sub formă de urme, adică de impurităţi. Sînt indicate aplicaţiile industriale ale celulelor cu pat fix şi cu pat fluidizat.

Kreysa, G. şi Heitz, E., Chem., Ing., Teh., **48**, nr. 10, oct. 1976, p. 852—860.

Formarea de bule de gaz din orificii submersate: un model simplificat pentru prezicerea volumului de bule. A fost determinat volumul unor bule de gaz (azot) formate din orificii submersate într-o fază lichidă (apă). Frecvenţa formării bulelor a fost determinată cu ajutorul unui stroboscop sau prin numerotare directă, în cazul frecvenţelor reduse. Deosebită atenţie a fost acordată influenţei capacităţii camerei de alimentare. Datele experimentale obţinute de autori, precum şi cele cunoscute din literatură, au fost interpretate cu ajutorul unui model care descrie creşterea şi detaşarea bulelor. Prevederile acestui model pot fi cuprinse într-o diagramă care poate fi aplicată la diferite condiţii.

Titomanlio, G. Rizzo, G., şi Acierno, D., Ing. Chim. Ital., **12**, nr. 7—8—9, iul., aug., sept. 1976, p. 112—117.

Utilizarea unui nou aditiv micelar în vederea reducerii rezistenţei hidraulice în cazul curgerii turbulente a apei prin conducte. S-a stabilit experimental rolul pozitiv pe care îl au unele adaosuri cu structură micelară asupra reducerii rezistenţei hidraulice a apei, aflate în regim de curgere turbulentă, prin conducte cu secţiune circulară. S-au folosit drept aditivi compuşi ai bromurii de carbetoxipentadeciltrimetilamoniu cu 1-hidroxinaftalină sau cu 2-hidroxinaftalină. Compuşii folosiţi s-au dovedit stabili la degradare mecanică; rolul lor se accentuează în cazul unor viteze de curgere mari şi a unor conducte cu diametru mare. Se prezintă date experimentale care arată variaţia condiţiilor

de curgere a fluidelor în funcție de concentrația, durata de utilizare și compoziția aditivilor folosiți.

Vocel, J. și Myška, J., Chem. Prům., **26 (51)**, nr. 8, aug. 1976, p. 395—399.

Studiul eficacității de omogenizare a agitatoarelor cu transport axial. Autorii au comparat un agitator special cu elice din placă, proiectat și executat la VEGYTERV (Întreprinderea pentru proiectarea uzinelor chimice) cu un agitator standard cu elice, precum și cu un agitator-turbină cu șase palete înclinate în unghi de 45°. Parametrii măsurați au fost: capacitatea de transport, necesarul de putere și durata de omogenizare. Aceasta din urmă a fost determinată prin metoda perturbării impulsului termic. Eficacitatea de omogenizare a agitatoarelor a fost caracterizată prin două grupuri adimensionale, care, în afară de diametrul rezervorului și de caracteristicile lichidului, nu mai conțin decît necesarul de putere a agitatorului și durata de omogenizare. S-a constatat că, sub aspectul capacității de omogenizare, cel mai eficace este agitatorul cu elice din placă.

Havas, G., Sawinsky, J., Deák, A. și Fekete, A., Magy. Kém. Lapja, **31**, nr. 6, iun. 1976, p. 302—308.

Adsorbția amestecurilor gazoase în straturi mobile de adsorbant. În decursul ultimilor ani s-au dezvoltat intens o serie de procedee noi de purificare și separare a gazelor aflate în amestec, printre care se numără și procedeul în strat mobil de adsorbant. Acest procedeu se caracterizează printr-o productivitate ridicată și printr-o uzură mai mică prin eroziune a stratului agentului de adsorbție, decît în cazul stratului fluidizat. Se prezintă modelul matematic al procesului cercetat și cîteva exemple de calcul, rezolvate cu ajutorul unui calculator electronic.

Placenov, T. G., Seballo, A. A., Lezin, I. S., Baranov, E. I. și Krasa, V. I., J. Pricl. Him., **49**, nr. 9, sept. 1976, p. 1994—1998.

Un nou procedeu de purificare umedă a gazelor. Se propune un nou procedeu de purificare umedă a gazelor de particule solide, bazat pe trecerea unui flux ascendent—format din gazul supus purificării și lichidul de absorbție — prin coloane de absorbție, în care se realizează concomitent două tipuri diferite de regim hidrodinamic: barbotare „limitată" și transport pneumatic. (Prin barbotare „limitată" se înțelege un regim în care degajarea liberă a bulelor de gaz din stratul de lichid este redusă prin montarea unor șicane în calea amestecului gaz—lichid.) Se prezintă schema aparatului construit și se dau date experimentale privind funcționarea acestuia.

Lukin, V. D., Kurocikina, M. I. și Romankov, P. G., J. Pricl. Him., **49**, nr. 9, sept. 1976, p. 1994—1998.

Cameră de uscare cu agitator interior și cu injecție de aer. S-a elaborat un nou tip de uscător, indicat în special pentru uscarea materialelor sub formă de pastă, de tipul precipitatelor obținute în industria coloranților. În interiorul cilindric al camerei de uscare pătrunde axial un agitator, prevăzut cu brațe tubulare, prin care se injectează un jet puternic de aer cald ce desprinde pasta de pe pereții interiori ai uscătorului. Se dau caracteristicile utilajului, folosit pentru uscarea acidului oxinaftenic: umiditatea inițială a produsului — 17,6%; umiditatea finală — 0,085%; temperatura aerului la intrare — 220—225°C și la ieșire — 100—105°C; productivitatea — 163 kg/oră; consum de energie — 16 kW/h. Noul tip de uscător poate fi utilizat și pentru uscarea topiturilor, suspensiilor, cristalelor etc.

Gutwirth, K., Chem. Prům., **26 (51)**, nr. 9, sept. 1976, p. 449—451

Întrebuințarea amestecurilor de hidrocarburi ca refrigerent în instalații de piroliză. Separarea hidrogenului și a metanului de etilena obținută în instalații de piroliză necesită cantități mari de refrigerent. Compararea avantajelor întrebuințării unui circuit refrigerent format dintr-un amestec de hidrocarburi, față de circuitul uzual de etilenă, evidențiază îmbunătățiri economice în privința echipamentului și consumului de utilități. De asemenea se obține un plus de flexibilitate pe durata pornirilor și în timpul operării.

Kaiser, V., Becdelievre, C. și Gilbourne, D. M., Hydrocarbon Processing, **55**, nr. 10, oct. 1976, p. 129—131.

Sisteme de filtre speciale pentru farmacie și cosmetică. Problema utilizării unor filtre speciale în vederea obținerii unor produse cu grad ridicat de puritate, se pune atît în domeniul produselor farmaceutice, cît și în cosmetică. În articol sînt descrise mai multe filtre speciale utilizate în domeniile amintite, cum ar fi ultrafiltre, filtre Balston pentru domenii submicronice, Mikrocleanfilter și altele. De asemenea sînt descrise coagularea ultrasonică și sterilizarea cu raze ultraviolete, în scopul obținerii unor produse cît mai sterile.

Tauscher, W., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **102**, nr. 17, sept. 1976, p. 501—504.

CHIMIE ANORGANICĂ

Sinteza și caracterizarea unor complecși de aluminiu (III). Complecși cu baze Schiff obținute din alchilamine și derivați de salicilaldehidă. Au fost sintetizați complecși de aluminiu (III) cu baze Schiff obținute din amine și derivați de salicilaldehidă, ca materie primă a fost folosit izopropoxid de aluminiu (III) în 1-butanol sau 2-propanol. În modul acesta a fost posibilă sintetizarea unor complecși de tipul Al(X-sal-*n*-alchil)$_3$; însă complecși de tipul Al(X-sal-*i*-C_3H_7)$_3$ și Al(X-sal-aril) nu au putut fi izolați.

Sînt discutate spectrele electronice ale complecșilor sintetizați.

Kuma, H. și Yamada, S., Bull. Chem. Soc. Japan, **49**, nr. 8, aug. 1976, p. 2111—2114.

Săruri în aluminosilicați porоși. 1. Clorit de sodiu, clorați, percloraţi și azide. Sodalita și cancrinita formează soluții solide cu numeroase săruri în timpul cristalizării hidrotermale din geluri ce conțin sărurile respective. Sărurile pătrund în cavitățile și canalele ce se găsesc în scheletul aluminosilicaților. Autorii au preparat unele soluții solide de $NaClO_4$, $NaClO_3$ și $NaClO_2$ + NaCl în sodalit hidratat și de NaN_3 în cancrinit hidratat, studiindu-le apoi proprietățile. Izotermele sărurilor rezultate sînt funcții continui de concentrația sărurilor în amestecul de sinteză. S-au executat de asemenea analize termogravimetrice și analize termodiferențiale ale sărurilor rezultate, ca și studiul cineticei emisiei de oxigen și, respectiv, de azot, în funcție de temperatură.

Barrer, R. M., Daniels, E. A. și Madigan. G. A., J. Chem., Soc., Dalton Trans., nr. 18, 1976, p. 1805—1813.

Hidroliza tetraclorurii de germaniu la temperaturi ridicate. Pe baza calculelor termodinamice și a datelor experimentale, s-a stabilit că reactivul cel mai indicat pentru efectuarea hidrolizei $GeCl_4$ la temperaturi ridicate (în flacără) îl constituie apa. Drept combustibil pentru obținerea flăcării, în atmosferă de oxigen sau aer, se pot utiliza: hidrogen, hidrocarburi, alcooli și alte substanțe, care prin ardere formează apă. Randamentul procesului de hidroliză a $GeCl_4$ cu obținere de GeO_2, în flacără de hidrogen-oxigen, la un raport molar $GeCl_4$: H_2O = 1:17, depășește 98%. S-a stabilit o dependență cantitativă între valoarea raportului $GeCl_4$:H_2O în flacără și concentrația soluției de HCl obținute prin condensarea produselor de reacție, dependență care poate constitui un criteriu de control al procesului de hidroliză.

Danneker, I. A. și Platnikov, K. A., J. Pricl. Him., **49**, nr. 9, sept. 1976, p. 1900—1905.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Purificarea fluxurilor sărace în H_2S prin procedeul Lucas. Destinația procedeului este de a îndepărta sulful din gazele reziduale din instalații Claus și din alte fluxuri sărace în H_2S, prin ardere și recuperarea SO_2-ului format. Performanțele procedeului sînt: în gazele purificate conținutul de H_2S este practic zero, conținutul de SO_2 sub 200 p.p.m., iar concentrațiile de COS și CS_2 mai mici decît 150 p.p.m.; pentru recuperarea economică a SO_2-ului, acesta se poate obține în concentrație ridicată; randamentul global al unității Claus crește la 99,9%, prin recircularea SO_2-ului. Se descriu: procesul pe etape, performanțe, aplicabilitatea și aspecte economice.

Doerges, A., Bratzler, K. și Schlauer, J., Hydrocarbon Processing **55**, nr. 10, oct. 1976, p. 110—111.

CHIMIE ORGANICĂ

Cu privire la constituţia dibenzoatului de iod şi argint (complexul Simonini). Complexul Simonini se formează în reacţia:
$2RCOOAg + I_2 \rightarrow (RCOO)_2AgI + AgI$ şi este izolabil atunci cînd R este un radical aril. Studiile de conductibilitate şi spectrele în i.r. arată că acest complex are o structură simetrică. Structura $Ag^+(ArCOO)_2I^-$ este acceptată ca o structură limită, complexul fiind un electrolit extrem de slab. Constituţia sa se discută pe baza proprietăţilor chimice şi a rolului stabilizant al cationului Ag.

Bunce, N. J. şi Hadley, M., Can. J. Chem., **54**, nr. 16, aug. 1976, p. 2612—2616.

Dehidrogenarea 1,4-dihidronaftalinei cu tetraclor-*p*-benzochinonă. Reacţia indicată în titlu a fost studiată în soluţie de fenoxid, iar rezultatele nu confirmă în totalitate studiile anterioare. Se sugerează faptul că etapa determinantă de viteză este transferul de electroni în interiorul complexului cu transfer de sarcină format intermediar. Substituţia cu tritiu în poziţiile 1,4 ale hidrocarburii nu determină o modificare semnificativă a vitezei de reacţie.

Hashish, Z. M. şi Hoodless, J. M., Can. J. Chem., **54**, nr. 14, iul. 1976, p. 2261—2265.

Contribuţii la sinteza DL-triptofanului. Se descrie un procedeu brevetat în R. S. Cehoslovacă pentru obţinerea DL-triptofanului de mare puritate. Materiile prime folosite sînt dietilacetamidomalonat, acroleină şi fenilhidrazină; toate reacţiile succesive se efectuează în mediu apos. Purificarea produsului se face numai în faza finală, prin hidroliza alcalină a N-acetil-DL-triptofanului cu o soluţie concentrată de hidroxid de sodiu, obţinîndu-se sarea de sodiu pură a DL-triptofanului, cu un randament practic egal cu cel teoretic.

Novotný, A., Červený, L., Kmoničkova, S., Vlk, J., şi Blažkova, H., Chem. Prum., **26 (51)**, nr. 9, sept. 1976, p. 458—461.

COLORANŢI

Relaţia dintre caracteristicile de dispersie şi cele de colorant ale pigmenţilor organici. S-a demonstrat experimental că intensitatea coloraţiei pigmentilor organici se găseşte într-o dependenţă directă de dimensiunile particulelor acestora, coloraţia cea mai intensă obţinîndu-se în cazul granulaţiei optime a colorantului respectiv. Dimensiunile particulelor condiţionează de asemenea nuanţa şi strălucirea pigmenţilor. Au fost deduse ecuaţiile care descriu variaţiile unor proprietăţi ale pigmenţilor în funcţie de gradul de dispersie.

Jelinek, Z. K. şi Maly, J., Chem. Prům., **26 (51)**, nr. 9, sept. 1976, p. 461—466.

PETROL. PETROCHIMIE

Tratarea cu furfurol a uleiurilor uzate şi controlul calorimetric al fracţiunilor obţinute. În scopul regenerării uleiurilor lubrifiante uzate, s-a studiat experimental pe o instalaţie pilot (debit 5 l ulei uzat/h) efectul tratării cu furfurol în obţinerea de fracţiuni de uleiuri lubrifiante de tipul „solvent neutral". Calitatea uleiului regenerat a fost studiată comparativ cu aceea a unui ulei iniţial, prin probe tehnologice (vîscozitate, indice de vîscozitate) şi prin probe calorimetrice (temperaturile iniţială şi finală de cristalizare, entalpia de cristalizare), acestea din urmă prin calorimetrie diferenţială.

Famasoni, S., Pochetti, F. şi Mazzanti, U., Riv. Combustibili, **30**, nr. 5—6, mai-iun. 1976, p.156—161.

Diferite căi de fabricare a olefinelor prin piroliza motorinei sub vid. Patru căi diferite de realizare a pirolizei motorinei sub vid în complexe de rafinare şi petrochimice sînt comparate cu piroliza benzinei. La preţul actual al combustibililor, piroliza motorinei sub vid este atractivă economic, avînd în vedere un uşor exces de distilate medii faţă de existenţa unui surplus mic de benzină.

Offen, M. J., Hydrocarbon Processing, **55**, nr. 10, oct. 1976, p. 123—127.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea fluorului prin titrarea cu azotat de trifelină şi prin distilare cu vapori de apă sub vid. Datorită solubilităţii reduse, fluorura de trifelin este folosită ca baza determinării gravimetrice a fluorului. Autorul a determinat fluorul prin titrarea soluţiei care conţine ioni F^- cu o soluţie acidă de Ph_3SnNO_3 0,1 m în metanol. A fost folosit un electrod specific pentru ionii F^-. În cazul cînd fluorul se găseşte într-o formă puternic legată, se face o antrenare cu vapori de apă a acidului fluorhidric rezultat la o prealabilă tratare cu acid sulfuric concentrat.

Cady, G. H., Anal. Chem. (London), **48**, nr. 4, apr. 1976, p. 655—660.

Titrarea potenţiometrică simultană a Cu şi Fe în medii neapoase. Titrarea Cu şi a Fe în soluţie apoasă necesită o etapă de separare a celor doi cationi. În cazul de faţă se prezintă o metodă de titrare simultană a amestecurilor de $CuCl_2$ şi $FeCl_3$ cu $TiCl_3$ în dimetilformamidă. Sînt descrise: aparatura, tehnica de lucru şi rezultate. Lucrarea constituie şi un exemplu instructiv de titrare redox în soluţie neapoasă.

Braun, R. D., J. Chem. Educ. **53**, nr. 7, iul. 1976, p. 463—465.

Determinarea fotocolorimetrică a fluorului în minereuri şi produse rezultate din prelucrarea acestora. A fost pusă la punct o nouă metodă de separare a fluorului din produse minerale, bazată pe extracţia cu eter dietilic în prezenţă de bor şi a unor alcooli (etilic, *n*-butilic, *n*-propilic, izopropilic). Rezultate optime se obţin cu alcool izopropilic, cu care trifluorura de bor formează complecşi stabili. După extracţie, fluorul se dozează fotocolorimetric. Eroarea relativă standard a metodei este de 0,03—0,2, la conţinuturi de $10^{-2}\%$ fluor.

Scrobot, R. P. şi Tolmaceva, N. S., J. Analit. Him., **31**, nr. 8, aug. 1976, p. 1491—1495.

Reacţia elementelor din subgrupa aluminiului cu oxiazoderivaţii din seria antipirinei. S-a cercetat extracţia asociaţilor ionici ai complecşilor cationici ai aluminiului, galiului, indiului şi taliului cu următorii compuşi din seria antipirinei: 2-(4-antipirilazo)-5-monoetilamino-*m*-crezol şi 2-(4-antipirilazo)-5-dietil-*m*-aminofenol, în prezenţa anionilor unor acizi monobazici tari. S-a stabilit corelaţia dintre caracteristicile spectrofotometrice ale complecşilor elementelor cercetate şi valoarea razelor complecşilor anionici cercetaţi, precum şi cu valoarea sarcinilor electrice electronegative ale acestora.

Biriuk, E. A. şi Ravitcaia, R. B., J. Analit. Him., **31**, nr. 8, aug. 1976, p. 1465—1469.

Utilizările spectropolarimetriei în analiza farmaceutică. I. Determinarea spectropolarimetrică a conţinutului de substanţă activă al injecţiilor uleioase. Autorii au elaborat o metodă spectropolarimetrică simplă şi rapidă pentru determinarea conţinutului unor injecţii uleioase avînd drept substanţe active hormoni steroidici optic activi. Deoarece substanţa utilizată pentru prepararea injecţiilor nu posedă activitate optică pe lungimile de undă ale determinărilor, în cazul tuturor injecţiilor de mai sus, conţinutul de substanţă activă poate fi determinat cu o precizie suficientă fără o separare prealabilă, direct sau după o simplă diluare. S-a studiat amănunţit şi influenţa asupra activităţii optice a cantităţilor de alcooli benzilic şi izopropilic, folosiţi drept ingredienţi pentru injecţii,. S-a constatat că legea Biot rămîne valabilă în domenii considerabil diferite de conţinutul de substanţă activă declarat, în cazul tuturor preparatelor examinate.

Gergely, A., Szász, Gy. şi Nagy, J., Magy. Kém. Folyóirat, **82**, nr. 8, aug. 1976, p. 363—367.

Determinarea prin extragere spectrofotometrică a paladiului cu monotiodibenzoilmetan. Monotiodibenzoilmetanul, un derivat monosubstituit al dibenzoilmetanului, este folosit pentru extragerea şi determinarea fotometrică a diferitelor elemente tranziţionale. Autorii au folosit monotiodibenzoilmetanul pentru extragerea cantitativă a paladiului. Complexul, extras la *p*H 3,5—6,5, în benzen, a fost măsurat spectrofotometric la 470 nm. În intervalul

de concentrații 0,6—3,6 μg paladiu pe ml, a fost valabilă legea lui Beer. Complexul format este foarte stabil. Metoda propusă este foarte sensibilă și poate fi aplicată și în prezența unui mare număr de ioni străini.

Prabhu, B. N. și Khopkar, S. M., Bull. Chem. Soc. Japan, **49**, nr. 8, aug. 1976, p. 2139—2141.

APE REZIDUALE

Extragerea fenolilor din ape reziduale de cocserii. Condensatul de gaze reprezintă componenta principală a apelor reziduale rezultate în cocserii. El este format în special din fenoli. Pentru extragerea fenolilor din ape reziduale există diferite procedee. Dintre acestea, în regiunea renană din R.F.G. se aplică cu eficiență procedeul de defenolare prin extracție. Cel mai vechi procedeu aplicat este extracția cu benzen/hidroxid de sodiu. La procedeul Phenosolvan, drept agent de extracție se folosește eterul diizopropilic. Apele reziduale defenolate, împreună cu alte ape reziduale industriale și casnice, sînt apoi tratate în instalații de purificare biologică în care restul de fenoli și de alte substanțe organice neextrase sînt îndepărtate.
Sînt discutate aspectele economice ale procedeelor de extragere a fenolilor din ape de cocserii.

Wurm, H., J., Chem., Ing., Tec., **48**, nr. 10, oct. 1976, p. 840—845.

Tratarea apelor reziduale la instalațiile industriale „Nitrokémia". Din cei 8000 m^3/zi ape reziduale rezultate la „Nitrokémia", se separă 4 000 m^3, care nu necesită tratament și care sînt trimise direct în emisar. Restul de 4000 m^3/zi ape reziduale dăunătoare se tratează într-o instalație de epurare biologică. Aceasta se compune în principiu dintr-un decantor preliminar, un neutralizator, două decantoare pentru nămolul de gips, un omogenizator și trei bazine cu nămol activ, cu sistem combinat de aerare și sedimentare. Randamentul determinat prin consumul de oxigen cu bicromat de potasiu al instalației de epurare este de 93%.
Pentru dezvoltare în viitor s-au prevăzut, în vederea epurării ulterioare, o instalație cu schimb ionic și un lac cu alge.

Harsányi, I., Damján, J. și Kolonics, Z., Magy. Kém. Lapja, **31**, nr. 6, iun. 1976, p. 293—297.

DIVERSE

Identificarea și determinarea substanțelor neplăcut mirositoare din atmosfera rafinăriilor. În aparență a problemă minoră, în realitate importantă în asigurarea securității muncii și a evitării pericolelor de intoxicație. Deși, în general, în rafinăriile de petrol nu există cazuri de poluare olfactivă permanentă, principalii compuși indezirabili din acest punct de vedere sînt H_2S și mercaptani, iar mai puțin frecvente, hidrocarburi nesaturate și aromatice. Sînt prezentate tipurile de mirosuri, sursele și compușii odoranți, valorile limită de percepție olfactivă. Sînt discutate pe larg metodele de analiză: cromatografie gaz-lichid, olfactometrie și rinoanalize.

* * *, Riv. Combustibili, **30**, nr. 5—6, mai-iun. 1976, p. 162—173.

Întrebuințarea metanolului drept carburant în motoare cu ardere internă. Datorită proprietăților antidetonante ale metanolului, care permit raporturi mari aer/carburant, gazele de eșapare conțin 2—3% oxigen și concentrații foarte mici de substanțe poluante. Această concluzie s-a dedus din studiul experimental, care cuprinde determinări comparative ale comportării metanolului și unei benzine de referință în diferite condiții de lucru. O atenție particulară a fost acordată analizei de CO, CO_2, O_2 și hidrocarburi în gazele de emisie, precum și diferențelor dintre utilizarea unui carburator de serie și a unui carburator modificat. Metanolul se poate întrebuința drept carburant și pentru motoare de elevatoare, tractoare, vehicule utilitare ș.a., care funcționează în depozite, mine, silozuri etc., pentru ușurarea rezolvării problemelor de natură igienică.

Salvi, G., Riv. Combustibili, **30**, nr. 5—6, mai-iun. 1976, p. 147—155.

Unele tendințe în proiectarea laboratoarelor de chimie. III. Sînt expuse necesitățile de spațiu, mobilier specific și aparatură pentru laboratoare în care lucrează studenți: dimensiuni, mese de lucru, aparatură comună etc. De asemenea, sînt prezentate cerințe pentru laboratoare de cercetare. Articolul cuprinde și trei variante de planuri pentru astfel de laboratoare, precum și unele date dimensionale în cazul unui laborator de cercetare pentru persoane.

Mellon, M. G., J. Chem. Educ. **53**, nr. 7, iul. 1976, p. 454—456.

Corelație între descompunerea termică și proprietățile tribologice ale aditivilor EP. Autorii au efectuat cercetări privind corelația dintre efectul de reducere a uzurii și stabilitatea termică a aditivilor EP (= „extreme pressure" — adică pentru lubrifianți rezistenți la presiuni ridicate) cu conținut de Cl, S și P. Stabilitatea termică a fost urmărită derivatografic, iar comportarea tribologică la aparatul Shell cu patru bile. Aditivii volatili au fost dizolvați în ulei rezidual greu, înainte de testul derivatografic. Această metodă a permis studiul disocierii termice a acelor aditivi care altfel s-ar fi evaporat la presiune atmosferică, fără descompunere. Efectul de reducere a uzurii este legat de temperatura vîrfurilor de descompunere termică a aditivilor, luîndu-se în considerare și analiza calitativă a gazelor aspirate. Temperaturile inițiale de descompunere termică a compușilor alifatici cu conținut de S și Cl nu sînt mult diferite, iar eficacitatea lor este o consecință a formării de H_2S și HCl, în urma descompunerii termice.
Clorul grefat pe un ciclu aromatic nu este în general eficace, deoarece temperatura pragului de descompunere termică este prea ridicată, ceea ce însemnează că, la temperatura scindării clorului activ, suprafețele care se freacă sînt avariate într-o măsură foarte mare. Dacă, însă, legătura clorului este labilizată de alți substituienți, coborînd astfel considerabil pragul procesului de disociere care generează HCl, compusul clorurat aromatic este și el extrem de eficace.
Compușii cu fosfor dau produse de disociere parțială și, în ultimă instanță, un reziduu de descompunere termică cu conținut de acid fosforic, care poate îmbunătăți efectul lubrifiant și astfel, acțiunea de aditiv EP.

Vámos, E., Adonyi, Z., Körösi, G. și Valasek, I., Magy. Kémi. Lapja, **31**, nr. 5, mai 1976, p. 233—237.

O nouă metodă de saponificare a lipidelor (grăsimilor) cu posibilitatea utilizării lor complexe. S-a elaborat o nouă metodă pentru saponificarea heterogenă a lipidelor (grăsimilor) cu o leșie de sodă caustică fin dispersată într-un solvent organic aprotonic polar — acetonă și alți solvenți. Săpunurile formate sînt precipitate și pot fi utilizate sub formă de săpun praf, pe cînd glicerina și alte substanțe rămîn în solvent. În acest mod, procesul saponificării este însoțit de o separare simultană fazică a acizilor grași sub formă de săpun pe bază de sodă, a glicerinei și a celorlalte componente nesaponificabile, fără a mai fi nevoie de o extracție adițională lichid-lichid sau lichid-solid. Această metodă dă posibilitatea utilizării complexe a lipidelor și a concentratelor de lipide.

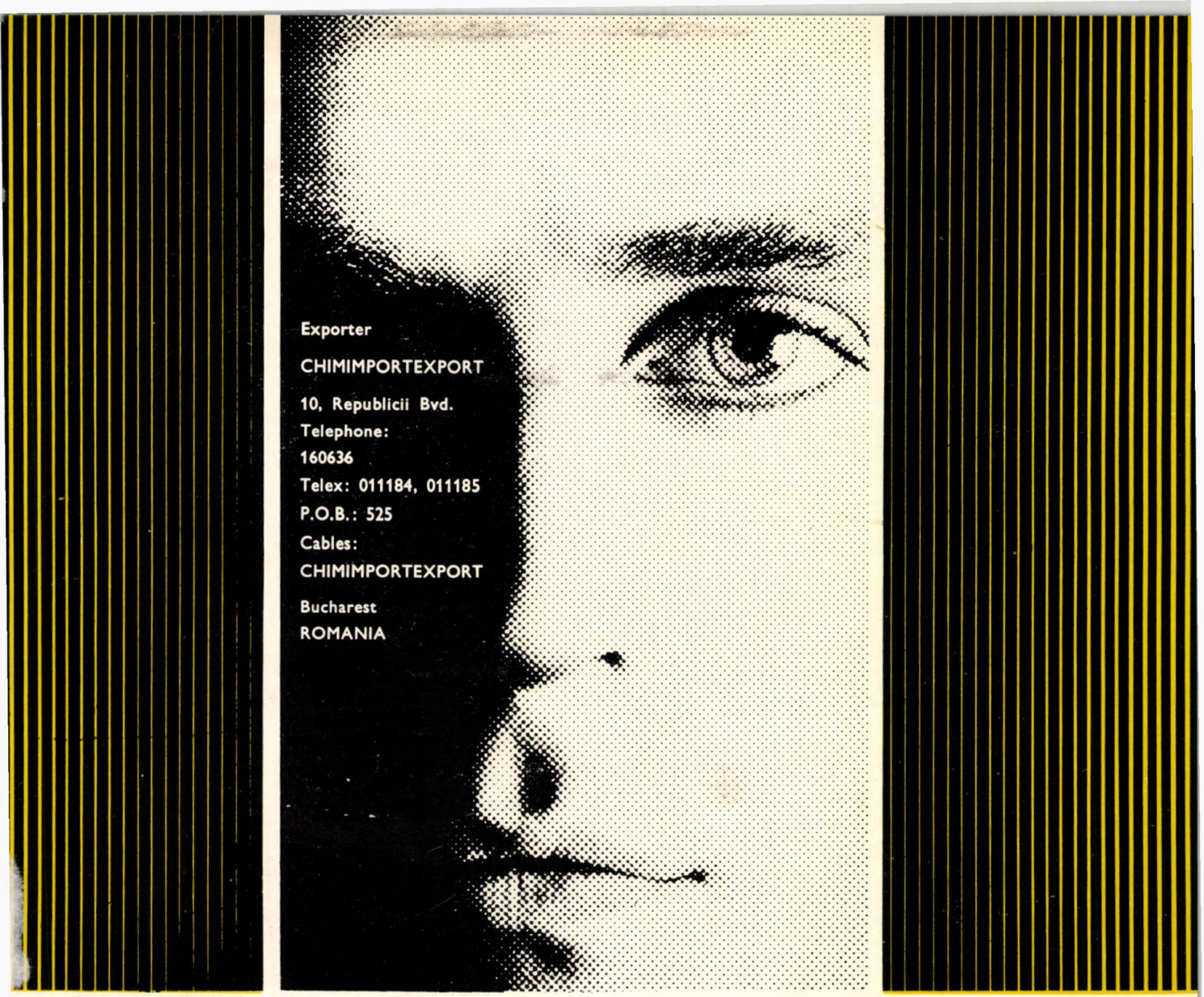
Ivanov, St. A. și Vasvazova-Bicëva, P. I., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **102**, nr. 16, aug. 1976, p. 459—461.

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, București, Sectorul VII

Editor și Administrator: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40. BN R.S.R., filiala sectorului 1; abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii: de vînzare la librăriile din țară; prețul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Departamentul export — import presă, P.O. Box 136—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România. Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/7856/1976.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 4 4304



Exporter

CHIMIMPORTEXPORT

10, Republicii Bvd.
Telephone:
160636
Telex: 011184, 011185
P.O.B.: 525
Cables:
CHIMIMPORTEXPORT

Bucharest
ROMANIA

The "Colorom"–Codlea and "Sintofarm"–Bucharest Enterprises

produce:

a wide **range** of dyestuffs and auxiliary **products** for the leather **industry**, lacquers, inks and plastics **materials** industry, rubber **industry**, medicinal drugs industry **and** for domestic use.

DYESTUFFS
Acid
Chrome
Cation
Direct
Reactive
Sulphur
Naphthol
Dispersion
Complex

PIGMENTS

OPTICAL
BLEACHING
AGENTS

INDULINES

THE ROMANIAN CHEMICAL FERTILIZER INDUSTRY

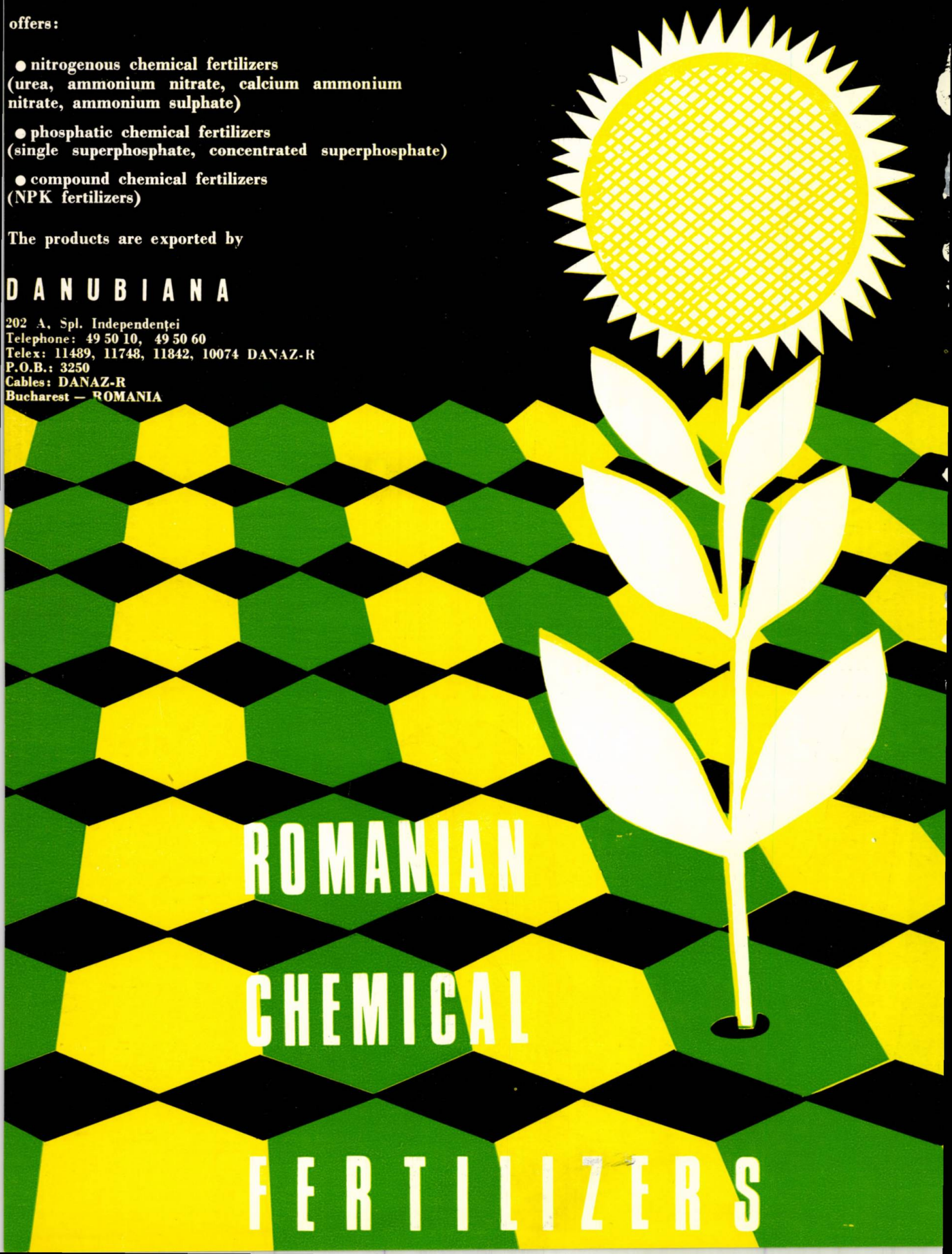
offers:

- nitrogenous chemical fertilizers (urea, ammonium nitrate, calcium ammonium nitrate, ammonium sulphate)
- phosphatic chemical fertilizers (single superphosphate, concentrated superphosphate)
- compound chemical fertilizers (NPK fertilizers)

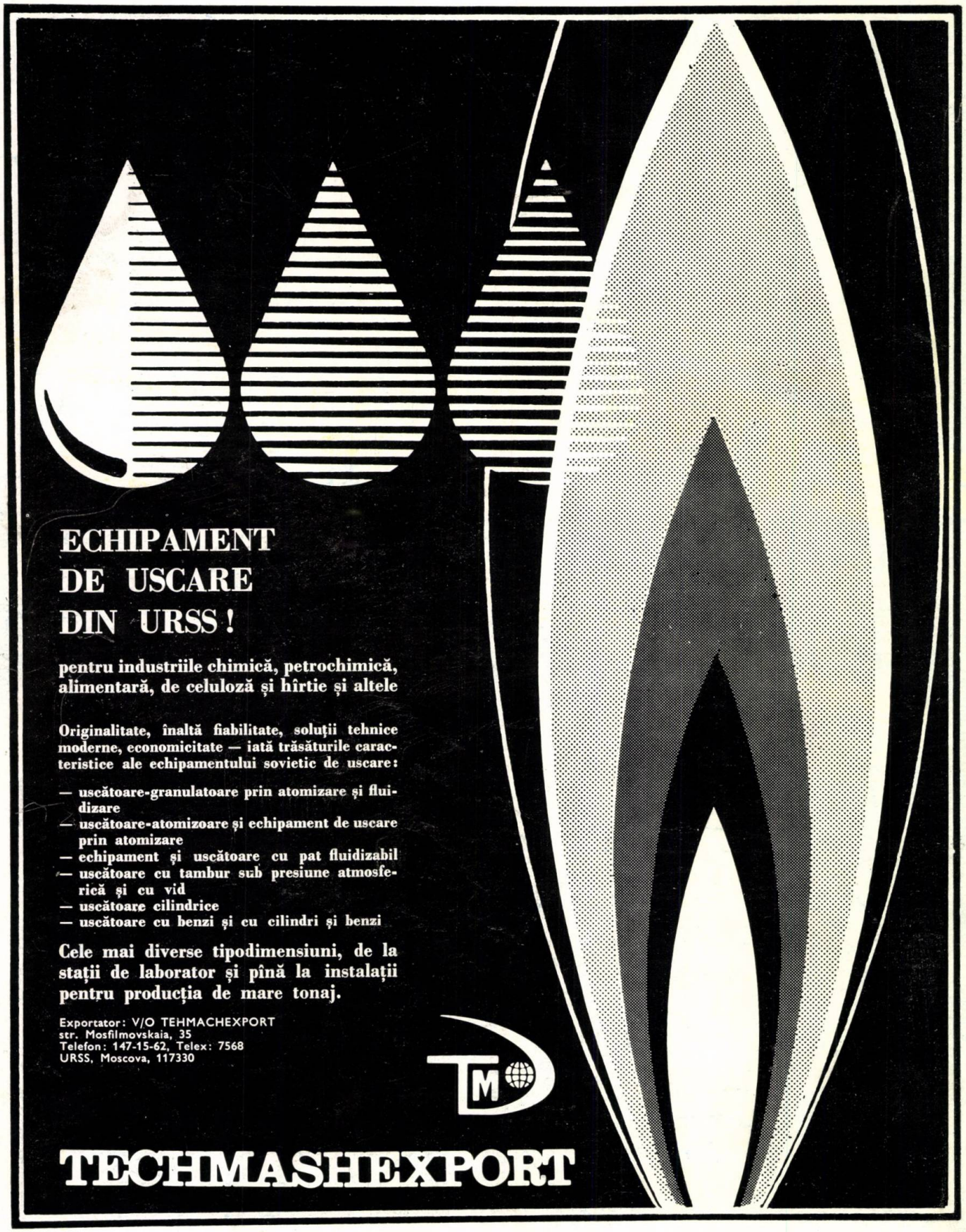
The products are exported by

DANUBIANA

202 A, Spl. Independenței
Telephone: 49 50 10, 49 50 60
Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ-R
P.O.B.: 3250
Cables: DANAZ-R
Bucharest — ROMANIA



Exporter : CHIMIMPORTEXPORT — 10, Republicii Bvd.; P. O. B. : 525; Telex : 011184 and 011185; Telephone : 16 06 36
Cables : CHIMIMPORTEXPORT ✧ Bucharest — ROMANIA



ECHIPAMENT DE USCARE DIN URSS !

pentru industriile chimică, petrochimică, alimentară, de celuloză și hîrtie și altele

Originalitate, înaltă fiabilitate, soluții tehnice moderne, economicitate — iată trăsăturile caracteristice ale echipamentului sovietic de uscare:

- **uscătoare-granulatoare prin atomizare și fluidizare**
- **uscătoare-atomizoare și echipament de uscare prin atomizare**
- **echipament și uscătoare cu pat fluidizabil**
- **uscătoare cu tambur sub presiune atmosferică și cu vid**
- **uscătoare cilindrice**
- **uscătoare cu benzi și cu cilindri și benzi**

Cele mai diverse tipodimensiuni, de la stații de laborator și pînă la instalații pentru producția de mare tonaj.

Exportator: V/O TEHMACHEXPORT
str. Mosfilmovskaia, 35
Telefon: 147-15-62, Telex: 7568
URSS, Moscova, 117330

TM

TECHMASHEXPORT

PUBLICOM

exporter

20 Gh. Gheorghiu-Dej Blvd., T[illegible] 157017, Telex: 11519 PETEX-R, Cables: PETROLEXPORT BUCHAREST—ROMANIA

PETROL EXPORT

benzines, gas-oils, mazout,
mineral oils, paraffin;
technic, cosmetic and
pharmaceutic vaseline;
white-spirit, petroleum,

petroleum bitumen, petroleum
coke, toluene, xylene,
ortho-xylene, para-xylene.

SPECIALIZED FOREIGN TRADE ENTERPRISE

THE INTERNATIONAL CHEMISTRY SHOW

in the frame of spring session TIBCO '77–May 7–15

Bucharest–ROMANIA

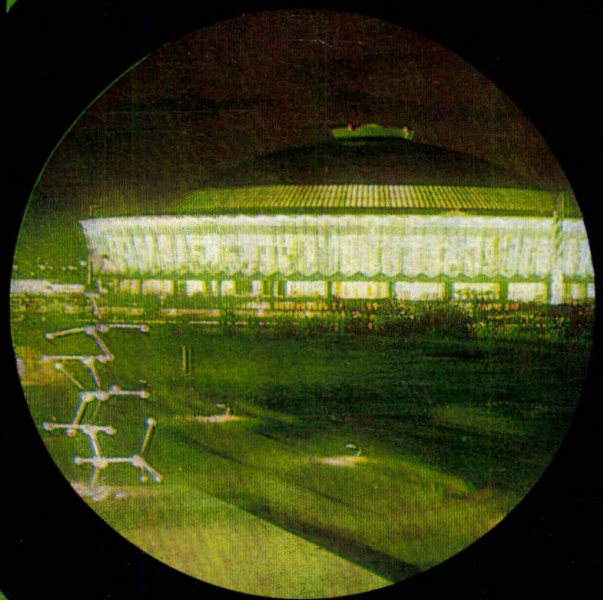
GROUPS OF PRODUCTS:

- Machinery, equipment and installations for the chemical, plastics and rubber industry, relevant licences, patents, know-how, specialist literature

- Measuring, control and supervision machines and apparatus, laboratory installations and apparatus

- Chemicals (chlorosodium products, reagents, lacquers and paints, inks, chemical fertilizers and pesticides); Pharmaceuticals, dental material

- Raw materials for the chemical, petrochemical and pharmaceutical industry; Plastic articles for industrial use and consumer goods, rubber articles,tyres; Cosmetics and perfumery, soaps; Oils, lubricants, paraffin, ceresine; Photographic materials, packings for chemicals



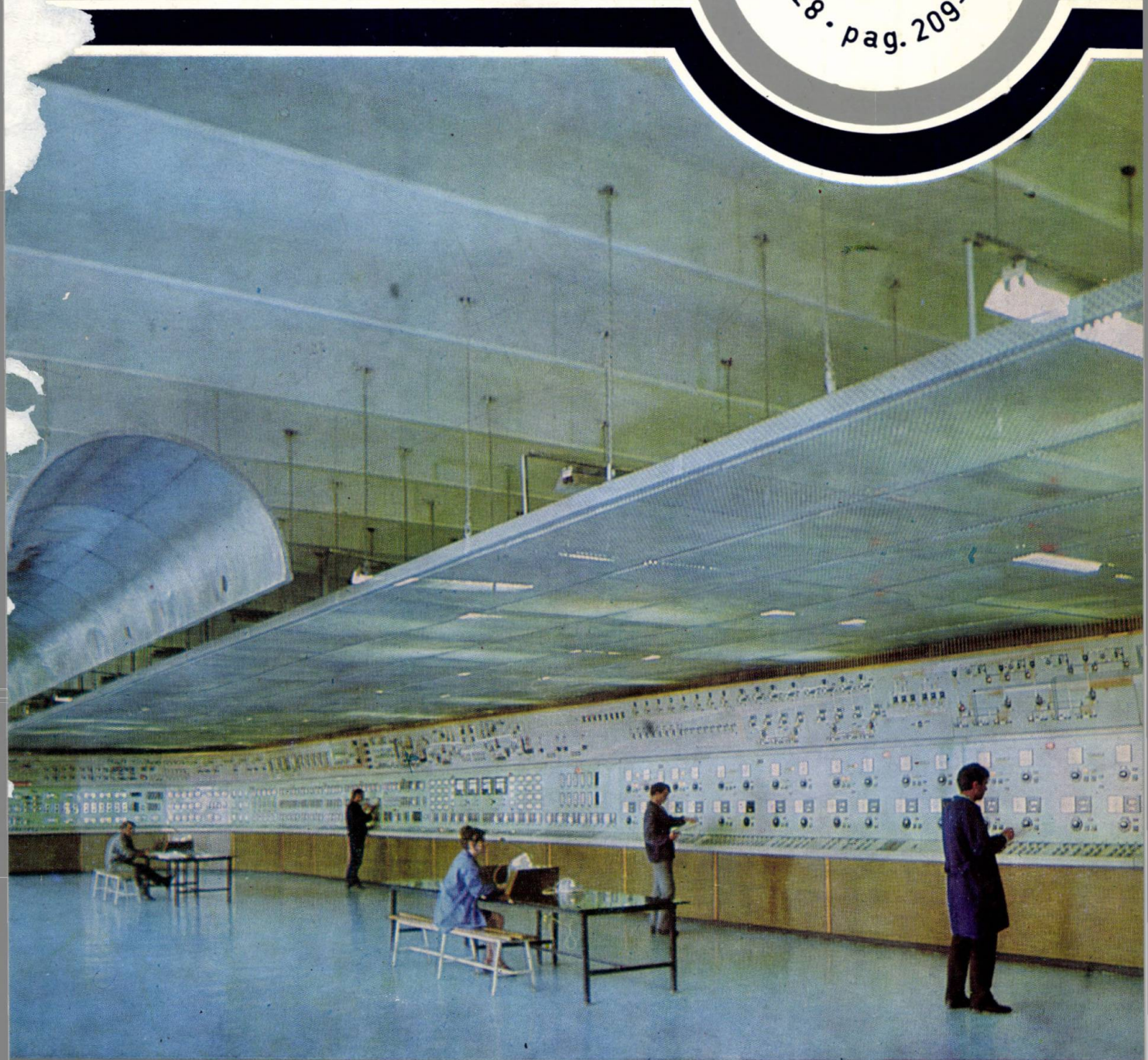
tibco

E1446

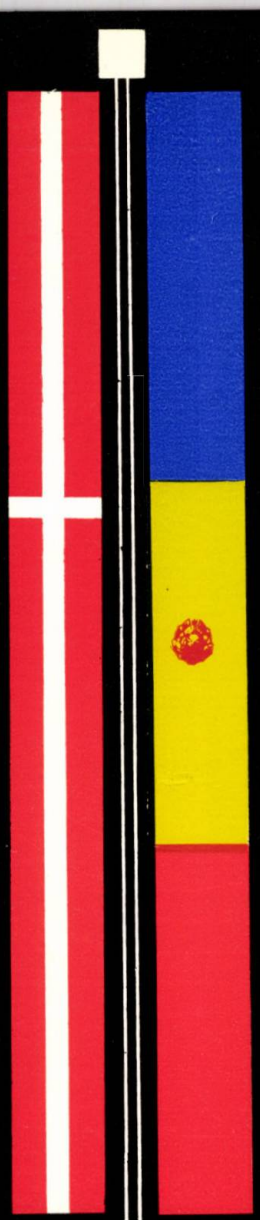
revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

martie 1977
3
vol. 28 • pag. 209-312



* INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE * BUCURESTI-ROMANIA *



ROMANIA is present at
the International Fair Kem-Tek'77
by its specialized foreign trade companies:

CHIMIMPORTEXPORT

exporter of basic chemical products, medicinal drugs, pharmaceuticals, reagents, synthetic resins, dyestuffs, paints, varnishes, inks, cosmetics, detergents, soaps

DANUBIANA

exporter of chemical fertilizers, tyres, technical rubber items, plastics mouldings, synthetic fibres and yarns

PETROLEXPORT

exporter of petroleum products

We should be very honoured to welcome you at the Bella Center, Hall No. B 1 where we could have detailed talks about trade relations between your representatives and the specialized foreign trade companies of the Chemical Industry of Romania.

INTERNATIONAL FAI

KEMTEK

Copenhagen - DENMARK

18 - 22 / APR

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ★ DOKUMENTÁCIÓS OSZTÁLY ★ 1983

revista de chimie

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

martie 1977 • 3 • vol. 28 • pag. 209–312

C. LUCA, I. PETRARIU şi M. DIMA
Polielectroliţi cuaternari de amoniu cu atomul de azot legat de catena macromoleculară principală 215

SE Î HOA, N. BĂRBULESCU, I. MÂNDRU şi M. LECA
Cercetări în domeniul derivaţilor spirooxazolidinici ai polialchilenoxizilor. I. Micelizarea copolimerilor bloc de propilenoxid-etilenoxid 220

A. LUPU, I. DRIMUŞ, A. BLAGA şi A. VLAD
Tenside cationice pe bază de *n*-dodecilamină polietoxilată 223

M. NEGOIU şi EL. NICULESCU-MIZIL
Combinaţii complexe ale Fe, Ni şi Pd cu oxid şi sulfură de tritolilfosfină 228

O. IORDACHE
Reactoare biochimice. Cinetica reacţiilor enzimatice 231

L. BADEA
Modelarea bilanţului de materiale al unui sistem complex cu scop multiplu 235

V. GHEORGHIU
Determinarea modelului matematic al reactorului de carbonatare din liniile de sodă amoniacală, în vederea automatizării. II 238

V. V. JINESCIU şi M. PĂUNESCU
Efectul solicitării la oboseală asupra duratei regimului tranzitoriu 244

L. STRAT şi T. ROGOZ
Metode de protecţie folosite pentru mărirea rezistenţei la pătare a suprafeţelor argintate 250

F. BEJAN, V. MERCEA şi L. BALABAN
Aspecte ale comportării la coroziune a tablelor subţiri din oţel inoxidabil de tip 18–8 stabilizat cu titan 254

L. OPREAN, V. PETRESCU, V. DODON, F. GRIGORESCU, G. FONTANELA, M. CRĂCIUN şi O. HERŞCU
Protecţia pieselor metalice în timpul transportului şi depozitării 258

N. POPOVICI, D. STANCIU şi T. CIOBANU
Reducerea poluării atmosferei de către instalaţiile de acid sulfuric 263

V. DUMITRESCU şi B. VÉGH
Aplicaţiile studiului spectrofotometric la determinarea Mo(VI) cu 4-butirilpirogalol în sistem ternar din aliaje feromolibdenice 268

N. MOŞESCU, D. STEJARU şi G. KALMUŢCHI
Determinarea N-metilpirolidonei, folosită ca solvent în procesul de extracţie a hidrocarburilor aromatice, prin spectrofotometrie de absorbţie în UV 272

V. RUSU şi T. SIMONESCU
Noi aplicaţii analitice ale unor compuşi sulfonamidici, IX. Determinarea arsenului în urme cu *p*-argentosulfamidobenzoat de sodiu 275

B. TÖKÉS, S. DUŞA şi A. BLAZSEK-BODÓ
Determinarea instrumentală a unor componenţi din aliajele cuprului 278

D. URSU, I. VANCEA şi E. NICULA
Analiza izotopică a azotului prin spectrometria de masă 282

S. FIŞEL şi V. DULMAN
Concentrarea Co(II), Ni(II), Cu(II) şi separarea Co(II) de Ni(II) cu colectori microbiologici 286

SCURTE COMUNICĂRI

M. BOLOGA şi A. RĂDOI
Obţinerea unor compuşi marcaţi cu ^{15}N. I. Prepararea sărurilor de amoniu marcate cu ^{15}N 289

GH. ZUCHI
Studiul spectral în IR al unor esteri etilici aminoalchilfosfonici derivaţi de la salicilaldehida şi *p*-dimetilaminobenzaldehida. V 290

● Perfecţionare profesională. Modelarea reactoarelor solid–gaz în strat fluidizat. Exemplu de calcul. III 292 ● Noutăţi pe meridiane 295 ● Din ţările socialiste 302 ● Brevete 253, 262, 281 ● Documentare 304 ● Recenzii 233, 234, 274, 285 ●

COPERTA: Combinatul de fibre sintetice, Săvineşti. Tablou de comandă.

CONTENTS

C. LUCA, I. PETRARIU, M. DIMA
Quaternary Ammonium Polyelectrolytes with the Nitrogen Atom Bound to the Main Macromolecular Chain 215

SE Î HOA, N. BÂRBULESCU, I. MÂNDRU, M. LECA
Research in the Field of the Spyrooxazolidinic Derivates of Polyalkylenoxides. I. Micellization of the Propylenoxide – Ethylenoxide Block Copolymers 220

A. LUPU, I. DRIMUŞ, A. Blaga, A. VLAD
Cationic Tensides Based on Polyetoxilated *n*-Dodecilamine 223

M. NEGOIU, E. NICULESCU-MIZIL
Complex Combinations of Fe, Ni, and Pd with Tritholylphosphine Oxide and Sulphide 228

O. IORDACHE
Biochemical Reactors. Enzymatic Reaction Kinetics 231

L. BADEA
Modelling the Material Balance of a Multipurpose Complex System 235

V. GHEORGHIU
Determining the Mathematical Model of the Carbonatation Reactor from the Ammoniacol Soda Lines for Automatization Purposes 238

V. V. JINESCU, M. PĂUNESCU
The Effect of the Fatigue Stress on the Duration of the Transitory Regime 244

L. STRAT, T. ROGOZ
Protection Methods Meant to Increase the Resistence at Staining of Silvered Surface 250

F. BEJAN, V. MERCEA, L. BALABAN
Some aspects of the Corrosion Behaviour of the Thin Sheets from 18–8 Inoxidable Steel Stabilised with Titanium 254

L. OPREAN, V. PETRESCU, V. DODON, F. GRIGORESCU, G. FONTANELA, M. CRĂCIUN, O. HERŞCU
The Protection of Metallic Pieces during Transport and Storage 258

N. POPOVICI, D. STANCIU, T. CIOBANU
Control of Atmospheric Pollution by Sulphuric Acid Plants 263

V. DUMITRESCU, B. VÉGH
The Applications of the Spectrophotometric Study to the Determination of Mo(VI) with 4-Butyrilpyrogallol in a Ternary System from Ferromolybdenic Alloys 268

N. MOŞESCU, D. STEJARU, G. KALMUŢCHI
Determination of the N-Methylpyrolidone Used as Solvent in the Extraction Process of Aromatic Hydrocarbons by UV Absorption Spectrophotometry 272

V. RUSU, T. SIMONESCU
New Analytical Uses of some Sulphonamidic Compounds 275

B. TÖKÉS, S. DUŞA, A. BLAZSEK-BODÓ
The Instrumental Determination of Some Components from Copper Alloys 278

D. URSU, I. VANCEA, E. NICULA
The Isotopic Analysis of Nitrogen by Mass Spectrometry 282

S. FIŞEL, V. DULMAN
The Concentration of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Separation of Co(II) from Ni(II) with Microbiological Collectors 286

BRIEF REPORTS

M. BOLOGA, A. RĂDOI
The Obtention of some Compounds Marked with ^{15}N. I. The Preparation of Ammonium Salts Marked with ^{15}N. 289

GH. ZUCHI
A Spectral IR Study of Some Ethylic Aminoalkylphosphonic Esters Derived from Salicylaldehyde and *p*-Dimethylaminobenzaldehyde. V 290

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti C.P. 2010 România

COVER: The Săvineşti Synthetic Yarn Combine. The Control Board

СОДЕРЖАНИЕ

К. ЛУКА, И. ПЕТРАРИУ, М. ДИМА
Четвертичные полиэлектролиты аммония с атомом азота, связанным с главной макромолекулярной цепью 215

СЕ Ы ХОА, Н. БЭРБУЛЕСКУ, И. МЫНДРУ, М. ЛЕКА
Исследования в области спирооксазолидиновых производных полиалкиленовых окислов. I. Мицеллизация блок-сополимеров окиси пропилена и окиси этилена 220

А. ЛУПУ, И. ДРИМУШ, А. БЛАГА. А. ВЛАД
Катионовые тенсиды на основе полиэтоксилированного *n*-додециламина 223

М. НЕГОЮ, Ел. НИКУЛЕСКУ-МИЗИЛ
Сложные соединения Fe, Ni и Pd с окисью тритолилфосфина и сернистым тритолилфосфином 228

О. ИОРДАКЕ
Биохимические реакторы. Кинетика реакций с энзимами 231

Л. БАДЯ
Моделирование материального баланса комплексной системы в различных целях 235

В. ГЕОРГИУ
Определение математической модели карбонизационного реактора для линий аммиачной соды, с целью автоматизации. II 238

В. В. ЖИНЕСКУ, М. ПЭУНЕСКУ
Влияние износа на продолжительность неустановившегося режима 244

Л. СТРАТ, Т. РОГОЗ
Методы защиты, используемые с целью увеличения стойкости против запятнения серебряной поверхности 250

Ф. БЕЖАН, В. МЕРЧА, Л. БАЛАБАН
Некоторые аспекты устойчивости против коррозии нержавеющей стали типа 18—8, стабилизированной титаном 254

Л. ОПРЯН, В. ПЕТРЕСКУ, В. ДОДОН, Ф. ГРИГОРЕСКУ, Г. ФОНТАНЕЛА, М. КРЭЧУН, О. ХЕРШКУ
Защита металлических деталей во время транспортировки и складирования 258

Н. ПОПОВИЧ, Д. СТАНЧУ, Т. ЧОБАНУ
Уменьшение загрязнения атмосферы установками серной кислоты 263

В. ДУМИТРЕСКУ, Б. ВЕГ
Применение спектрофотометрического исследования при определении Mo(VI) с помощью 4-бутирилпирогалола в трехкомпонентной системе из ферромолибденовых сплавов 268

Н. МОШЕСКУ, Д. СТЕЖАРУ, Г. КАЛМУЦКИЙ
Определение N-метилпиролидона, используемого в качестве растворителя в процессе экстракции ароматических углеводородов путем абсорбционной спектрофотометрии с ультрафиолетовыми лучами 272

В. РУСУ, Т. СИМОНЕСКУ
Новые аналитические применения некоторых сульфонамидных составляющих. IX. Определение мышьяка в следах *p*-аргентосульфамидобензоате натрия 275

Б. ТЕКЕШ, С. ДУША, А. БЛАСЕК-БОДО
Определение с помощью приборов некоторых составляющих медных сплавов 278

Д. УРСУ, И. ВАНЧА, Е. НИКУЛА
Изотопный контроль азота с помощью масс-спектрометрии 282

С. ФИШЕЛ, В. ДУЛМАН
Концентрация Co(II), Ni(II), Cu(II) и сепарация Co(II) от Ni(II) с помощью микробиологических коллекторов 286

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

М. БОЛОГА, А. РЭДОЙ
Получение некоторых соединений, мечеммых ^{15}N. I. Подготовка аммиачных солей, меченных ^{15}N 289

Г. ЗУКИ
Спектральный анализ инфракрасными лучами некоторых этиловых амоноалкилфосфоновых эфиров, производных салицилальдегида и *p*-диметиламинобензальдегида. V 290

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, ROMÂNIA Bucureşti, C.P. 2010

ОБЛОЖКА — Комбинат синтетических волокон в Сэвинешть. Щит управления

INHALT

C. LUCA, I. PETRARIU, M. DIMA

Quaternäre Ammonium-Polyelektrolyte mit dem an die makromolekulare Hauptkette gebundenem Stickstoffatom 215

SE I HOA, N. BĂRBULESCU, I. MÂNDRU, M. LECA

Forschungen im Bereich der spyrooxazolidinischen Derivate des Polyalkylens der Oxyde. I. Mizellisierung der Porpylenoxyd-Äthylenoxyd-Blockmischpomlymere 220

A. LUPU, I. DRIMUŞ, A. BLAGA, A. VALD

Kationische oberflächenaktive Stoffe auf Basis von *n*-Dodecilamin-Polyäthyloxylate 223

M. NEGOIU, EL. NICULESCU-MIZIL

Komplexe Verbindungen des Fe, Ni und Pd mit Oxyd und Tritholilphosphinsulfat 228

O. IORDACHE

Biochemische Reaktoren. Kinetik der enzymatischen Reaktionen 231

L. BADEA

Modellierung der Materialbilanz eines komplexen Systems mit Mehrzweckbereich 235

V. GHEORGHIU

Bestimmung des mathematischen Modells des Karbonationsreaktors aus den Bereitungsstrecken für Ammoniaksoda im Hinblick auf die Automation. II 238

V. V. JINESCU, M. PĂUNESCU

Auswirkung der Ermüdungsbelastung auf die Dauer des nichtstationären Betriebs 244

L. STRAT, T. ROGOZ

Schutzverfahren für die Erhöhung der Festigkeit gegenüber Fleckenbildung auf versilberten Flächen 250

F. BEJAN, V. MERCEA, L. BALABAN

Aspekte des Korrosionsverhaltens dünner Bleche aus, mit Titan stabilisiertem rostbreiem Stahl 18—8 254

L. OPREAN, V. PETRESCU, V. DODON, F. GRIGORESCU, G. FONTANELA, M. CRĂCIUN, O. HERŞCU

Schutz metallischer Werkstücke während des Transports und der Lagerung 258

N. POPOVICI, D. STANCIU, T. CIOBANU

Minderung der Luftverschmuztung durch Schwefelsäureanlage 263

V. DUMITRESCU, B. VÉGH

Anwendungen der spektrophotometrischen Untersuchungen bei der Bestimmung des Mo(VI) mit 4-Butyrilpyrogallols in ternären Systemen der Ferromolybdänlegierungen 268

N. MOŞESCU, D. STEJARU, G. KALMUŢCHI

Bestimmung des N-Methylpyrolydons, als Lösungsmittel im Prozess der Extraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe durch UV-Absorbtions-Spektrophotometrie 272

V. RUSU, T. SIMONESCU

Neue analytische Anwendungen einiger Sulfonamidverbindungen 275

B. TÖKÉS, S. DUŞA, A. BLAZSEK-BODÓ

Instrumentelle Bestimmung einiger Bestandteile in Kupferlegierungen 278

D. URSU, I. VANCEA, E. NICULA

Isotopische Analyse des Stickstoffs durch Massenspektrometrie 282

S. FIŞEL, V. DULMAN

Konzentrierung des Co(II), Ni(II), Cu(II) und Trennung des Co(II) von Ni(II) mit mikrobiologischen Sammlern 286

KURZREFERATE

M. BOLOGA, A. RĂDOI

Gewinnung einiger mit ^{15}N markirten Verbindungen. I. Zubereitung der mit ^{15}N markierten Ammoniumsalze 289

GH. ZUCHI

Spektraluntersuchung in Infrarot einiger amonoalkylphosphorischer Äthylester, Derivate des Salizylaldehyds und des *p*-Dimethylaminobenzaldehyds. V 290

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, C.P. 2010 Bucureşti, România.

TITELSEITE: Kombinat für synthetische Fasern, Săvineşti. Schaltwarte.

SOMMAIRE

C. LUCA, I. PETRARIU, M. DIMA

Polyélectrolytes quaternaires d'ammonium ayant l'atome d'azote lié à la chaîne macromoléculaire principale 215

SE Î HOA, N. BĂRBULESCU, I. MANDRU, M. LECA

Recherches dans le domaine des dérivés spirooxazolidiniques des polyalkylènoxydes. I. La micellisation des copolymères bloc de propylènoxyde-éthylènoxyde 220

A. LUPU, I. DRIMUŞ, A. BLAGA, A. VLAD

Tensides cationiques à base de *n*-dodécilamine polyétoxylée 223

M. NEGOIU, EL. NICULESCU-MIZIL

Combinaisons complexes du Fe, du Ni et du Pd avec oxyde et sulfure de tritholylphosphine 228

O. IORDACHE

Réacteurs biochimiques. La cinétique des réactions enzymatiques 231

L. BADEA

Le modelage du bilan de matériaux d'un système complexe à fins multiples 235

V. GHEORGHIU

Détermination du modèle mathématique du réacteur de carbonatation en vue de l'automatisation. II. 238

V. V. JINESCU, M. PĂUNESCU

L'effet de la sollicitation à la fatigue sur la durée du régime transitoire 244

L. STRAT, T. ROGOZ

Méthodes de protection pour l'augmentation de la résistance contre les taches des surfaces argentées 250

F. BEJAN, E. MERCEA, L. BALABAN

Aspects du comportement à la corrosion de tôles minces en acier 18—8 stabilisé avec du titanes 254

L. OPREAN, V. PETRESCU, V. DODON, F. GRIGORESCU, G. FONTANELA, M. CRĂCIUN, O. HERŞCU

La protection des pièces métalliques pendant le transport et le stockage 258

N. POPOVICI, D. STANCIU, T. CIOBANU

Réduction de la pollution de l'atmosphère par les installations d'acide sulfurique 263

V. DUMITRESCU, B. VÉGH

Les applications de l'étude spectrophotométrique à la détermination du Mo(VI) avec du 4-butyrilpyrogallol en système ternaire des alliages ferromolybdéniques 268

N. MOŞESCU, D. STEJARU, G. KALMUŢCHI

Détermination de la N-méthylpyrolidone utilisée comme solvant dans le processus d'extraction des hydrocarbures aromatiques par spectrophotométrie d'absorption en UV 272

V. RUSU, T. SIMONESCU

Nouvelles applications de quelques composés sulphonamidiques 275

B. TÖKÉS, S. DUŞA, A. BLAZSEK-BODÓ

La détermination instrumentale de certains composants des alliages du cuivre 278

D. URSU, I. VANCEA, E. NICULA

L'analyse isotopique de l'azote par spectrométrie de masse 282

S. FIŞEL, V. DULMAN

La concentration du Co(II), du Ni(II), du Cu(II) et la séparation du Co(II) et du Ni(II) avec des collecteurs microbiologiques 286

BRÈVES COMMUNICATIONS

M. BOLOGA, A. RĂDOI

L'obtention de certains composés marqués au ^{15}N. I. La Preparation des sels d'ammonium marqués au ^{15}N 289

GH. ZUCHI

L'étude spectrale en IR de certains esters éthyliques amonoalkylphosphoniques dérivés de la salicylaldéhyde et de la *p*-diméthylaminobenzaldéhyde. V 290

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, C.P. 2010 Bucureşti, România

LA COUVERTURE: Le Combinat de Fibres Synthetiques de Săvineşti. Tableau de commande.

Lichidarea distrugerilor provocate de cutremur și recuperarea tuturor pagubelor, realizarea exemplară a indicatorilor planului de stat — sarcină primordială

Efectele distrugătoare ale puternicului seism din 4 martie, care au adus țării mari și dureroase pierderi de vieți omenești, uriașe daune materiale, s-au resimțit extrem de puternic și în industria chimică. După cum aprecia Comitetul Politic Executiv al C.C. al P.C.R. în ședința sa din 17 martie « în sectorul economic daunele cele mai importante s-au înregistrat în domeniul industriei chimice, construcțiilor de mașini, al industriei ușoare și alimentare, al economiei forestiere și materialelor de construcții, al metalurgiei, fiind în total afectate de cutremur 763 de unități industriale, de construcții și transporturi ».

În unitățile aparținînd Ministerului Industriei Chimice au fost grav avariate fiind scoase din producție, îndeosebi o serie de instalații de prelucrarea țițeiului și petrochimice, îngrășăminte chimice și prelucrarea cauciucului. Seismul a întrerupt alimentarea cu energie electrică, combustibili, materii prime, a provocat incendii, prăbușirea sau deteriorarea halelor de fabricație în numeroase unități chimice din zonele unde cutremurul din 4 martie s-a făcut simțit.

Ca și în alte împrejurări potrivnice din anii trecuți — cînd a mai suportat calamități naturale — poporul nostru harnic și demn, a biruit această grea încercare. Înfruntînd cu bărbăție imense greutăți, cetățenii patriei noastre au acționat cu fermitate și promptitudine — la chemarea partidului, a secretarului său general — pentru înlăturarea urmărilor cutremurului și refacerea a tot ce a fost distrus sau avariat, pentru restabilirea cursului normal al vieții.

Un rol decisiv în acest sens l-a avut activitatea neobosită, curajoasă, a secretarului general al partidului tovarășul Nicolae Ceaușescu. Prezența sa permanentă la fața locului, pretutindeni unde s-au produs mari distrugeri, excepționalul său exemplu de bărbăție și curaj, prețioasele indicații date au constituit un puternic factor de îndrumare a comandamentelor de lucru create, a tuturor oamenilor muncii.

Lucrătorii din industria chimică au simțit și ei, din plin efectul însuflețitor al prezenței tovarășului Nicolae Ceaușescu în primele rînduri ale bătăliei pentru refacere. După cum este cunoscut, împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu, cu alți tovarăși din conducerea de partid și de stat, tovarășul Nicolae Ceaușescu a vizitat în zilele următoare seismului o serie de unități ale industriei chimice grav afectate de seism.

La 6 martie secretarul general al partidului s-a aflat la Combinatul de îngrășăminte chimice Turnu Măgurele. Aici oamenii lucraseră eroic 36 de ore pentru salvarea instalațiilor, care au fost repuse apoi în funcțiune. Colectivul combinatului a primit calde felicitări odată cu îndemnul de a se face totul pentru obținerea de noi realizări de prestigiu.

Combinatul petrochimic din Teleajen a fost următoarea unitate chimică vizitată. La 7 martie secretarul general al partidului, după ce a fost informat despre marile pagube pricinuite de cutremur, a dat îndrumări prețioase, îndemnuri mobilizatoare pentru lichidarea urmărilor seismului, pentru perfecționarea viitoare a activității. Remarcînd pe parcursul vizitei în combinat că instalațiile în aer liber au fost cel mai puțin afectate de cutremur s-a cerut cadrelor de conducere, specialiștilor din combinat să adopte pe larg în viitor astfel de soluții, iar unde acest lucru nu este posibil, să fie ridicate numai construcții ușoare, lipsite de masivitatea inutilă și periculoasă. Confruntată cu practica, verificată cu acest prilej, orientarea către amplasamentele și utilajele în aer liber sau construcții ușoare, rămîne, în continuare, o necesitate pentru sporirea eficienței și securității în exploatarea noilor capacități.

La Combinatul chimic Valea Călugărească, altă unitate greu atinsă de cutremur, tovarășul Nicolae Ceaușescu a dat o înaltă apreciere măsurii luate ca pînă la repunerea în funcțiune a instalației de acid sulfuric să se lucreze cu materie primă furnizată de alți producători din țară. O altă măsură aplicată, care a întrunit aprecieri pozitive a fost desfășurarea reviziei obișnuite a instalațiilor în paralel cu înlăturarea avariilor și continuarea producției. Ca urmare se vor recupera două luni de întîrziere.

Apreciind eforturile colectivului de la această unitate chimică tovarășul Nicolae Ceaușescu a constatat totuși că termenul fixat de specialiști pentru repunerea în funcțiune a instalațiilor de acid sulfuric este prea mare, hotărînd reducerea lui.

La 9 martie tovarășul Nicolae Ceaușescu a vizitat Intreprinderea Danubiana din București unde a indicat să se concentreze toate forțele umane și materiale pentru realizarea lucrărilor de cea mai mare urgență pentru buna funcționare a instalațiilor. S-a remarcat și aici, ca și la alte întreprinderi care au suferit avarii de pe urma cutremurului, că stricăciunile sînt o consecință a concepției de proiectare, care a prevăzut acoperirea halelor cu chesoane grele de oțel-beton. S-a indicat ca pe măsura refacerii porțiunilor deteriorate, ele să fie înlocuite cu acoperișuri dimensionate la strictul necesar, ușoare, dar, în același timp, trainice.

Analizîndu-se stadiul realizării proiectelor de dezvoltare a întreprinderii, s-a constatat că există posibilități reale pentru devansarea finalizării obiectivelor prevăzute și s-a stabilit ca acestea să fie puse în funcțiune cu 6 luni mai devreme decît era prevăzut ceea ce va contribui la sporirea substanțială a producției, la compensarea și recuperarea pagubelor.

Încadrîndu-se în vastul șantier de refacere al țării unitățile chimice reîncep să șteargă rînd pe rînd urmările seismului. Telexurile nu contenesc să înregistreze fapte de adevărat eroism, de muncă încordată, de inițiative muncitorești eficiente pentru revenirea la normal a producției.

Încă în cursul zilei de 5 martie, datorită intervenției viguroase a chimiștilor și constructorilor și-au reluat activitatea de producție numeroase instalații de pe platformele chimice și petrochimice de la Brazi, Craiova, Borzești, Săvinești. La cîteva zile după cutremur au fost repuse în funcțiune unitățile de prelucrare a țițeiului de la Rafinăriile din Ploiești și Teleajen astfel încît la 16 martie ele funcționau cu capacitatea normală. După o muncă eroică, bine organizată colectiă vul Combinatului petrochimic Pitești a reușit să repuni în stare de funcțiune, la 13 martie, toate instalațiile productive.

Transpunînd în viață indicațiile date de secretarul generia al partidului, cu forțe proprii, dar și cu ajutor tovărășesc dnl partea altor întreprinderi, Danubiana a început să funcționeze după 10 zile de la cutremur la întreaga ei capacitate.

Printr-o amplă mobilizare de forțe tehnice și umane la Combinatul de produse sodice Govora s-a recuperat pînă la 16 martie întreaga producție nerealizată datorită seismului și s-au produs suplimentar însemnate cantități de sodă caustică și sodă calcinată. Mari cantități de fire și fibre sintetice peste plan se obțin la unitățile pe profil de la Iași și Săvinești. Agricultura primește cantități suficiente de îngrășăminte chimice și antidăunători.

O atenție deosebită se acordă sporirii producției în sectoarele care vin în aceste zile în imediatul ajutor al populației: medicamente, lacuri, vopsele, prelucrate din materiale plastice și cauciuc, detergenți, săpunuri, produse chimico-casnice.

În cadrul mobilizării unanime a întregii țări pentru redresarea economiei naționale și lucrătorii din industria chimică și-au făcut din plin datoria de cetățeni care sprijină pe semenii lor aflați în suferință. În contul 1977 al omeniei și solidarității, petrochimiștii de la Borzești, de exemplu, s-au angajat să depună peste 10 milioane lei; depunerile în acest cont ale colectivelor Farmec — Cluj-Napoca și Apollo — Galați se ridică la 1,2 milioane lei. Circa o jumătate de milion de lei s-au strîns de la combinatele de îngrășăminte chimice de la Arad și Bacău; de la Victoria — Florești și Azomureș, peste 225 000 lei. Chimiștii s-au aflat în frunte și în alte acțiuni: prestări de ore de muncă patriotică, donare de sînge ș. a.

Animați de o înaltă responsabilitate și hotărîți să facă față oricăror încercări, oamenii muncii din toate întreprinderile chimiei acționează în continuare cu tenacitate pentru repunerea grabnică în funcțiune a instalațiilor avariate și recuperarea pierderilor pentru ajutorarea prin toate mijloacele posibile a sinistraților. În cadrul imensului efort depus de poporul nostru colectivele din unitățile chimice, sub conducerea organizațiilor de partid nu precupețesc nici un efort pentru a da viață angajamentelor luate, pentru a contribui din plin la ștergerea urmărilor cutremurului, la mersul înainte al patriei noastre pe calea făuririi societății socialiste multilateral dezvoltate.

Tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu i s-a conferit titlul de membru de onoare al Academiei de arte și științe din Ghana

Vizita întreprinsă de tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu, într-un șir de țări africane, s-a înscris ca un strălucit succes al politicii externe a țării noastre. A fost pusă din nou în evidență consecvența cu care este tradusă în viață una din orientările fundamentale ale Congresului al XI-lea al P.C.R., pe planul vieții internaționale: extinderea și adîncirea legăturilor de prietenie și solidaritate militantă cu tinerele state ale Africii, cu țările în curs de dezvoltare, cu toate statele care au pășit pe calea afirmării de sine stătătoare.

În acest context, vizita în Republica Ghana a prilejuit o nouă afirmare a prestigiului de care se bucură știința românească peste hotare.

★

În prezența tovarășului Nicolae Ceaușescu, președintele Republicii Socialiste România, a șefului statului ghanez, Ignatius Kutu Acheampong, președinte al Consiliului Militar Suprem, a doamnei Faustina Acheampong, în ziua de 25 februarie a.c. tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu i s-a conferit titlul de membru de onoare al Academiei de arte și științe din Ghana.

La solemnitate, care s-a desfășurat în moderna sală a complexului de conferințe Kwame Nkrumah, au luat parte persoanele oficiale care l-au însoțit pe președintele României, membrii guvernului ghanez, conducerea academiei, academicieni, alți oameni de cultură și știință din Republica Ghana.

Prof. C. O. Easmon, președintele Academiei de arte și științe, a exprimat profunde mulțumiri președintelui Nicolae Ceaușescu și tovarășei Elena Ceaușescu pentru cinstea și onoarea făcută conducerii academiei prin participarea la întîlnirea cu oamenii de știință ghanezi.

Adresînd tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu rugămintea de a accepta titlul de membru de onoare al acestui lăcaș de știință și cultură, prof. C. O. Easmon a arătat că membrii conducerii academiei conferă acest titlu de onoare unor personalități ale vieții științifice din alte țări care au adus contribuții valoroase la dezvoltarea patrimoniului științific, la aplicarea acestor cuceriri în procesul dezvoltării economice și sociale, precum și la promovarea unor relații de cooperare între oamenii de știință. «Vă întîmpinăm, doamnă academician Elena Ceaușescu — a spus vorbitorul — cu profunde sentimente de stimă, prețuire și prietenie. Fie ca vizita dumneavoastră să întărească cooperarea rodnică dintre academiile noastre. Vă acordăm, doamnă academician Elena Ceaușescu, titlul de membru de onoare al academiei noastre ca o recunoaștere a poziției dumneavoastră în lumea științifică și ca o apreciere a meritelor pe care le-ați dobîndit în viața politică și socială a țării dumneavoastră».

Apoi, secretarul de onoare al academiei, prof. D. A. Akyeampong, a înfățișat pe larg activitatea științifică și socială a tovarășei academician Elena Ceaușescu.

«Pentru toate aceste merite, a spus președintele academiei, Academia de arte și științe a Ghanei a hotărît să vă confere titlul de membru de onoare».

Tovarășa Elena Ceaușescu a fost apoi invitată să se adreseze asistenței. Cuvîntul său a fost urmărit cu mult interes și vie atenție.

În aplauzele celor prezenți la solemnitate prof. C. O. Easmon a înmînat tovarășei Elena Ceaușescu diploma de membru de onoare al Academiei de arte și științe a Republicii Ghana.

Șeful statului ghanez și soția sa au adresat calde felicitări tovarășei academician Elena Ceaușescu pentru distincția ce i s-a acordat, ca și pentru întreaga sa activitate pe tărîmul științei și vieții sociale.

După solemnitate, președintele Nicolae Ceaușescu și tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu s-au întreținut cordial cu membri ai academiei ghaneze, cu membrii corpului diplomatic prezenți la solemnitate.

Cuvîntarea tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu

Domnule șef al statului, președinte al Consiliului Militar Suprem.

Stimați membri ai Consiliului,

Doamnelor și domnilor,

Vă rog să primiți călduroase mulțumiri pentru hotărîrea de a-mi acorda titlul de membru de onoare al Academiei de științe din Ghana, în care văd o prețuire a multiplelor înfăptuiri economico-sociale pe care le cunoaște România în anii socialismului și la care oamenii de știință își aduc o contribuție foarte importantă, precum și a meritelor mele. De altfel, în epoca contemporană, epocă de intensă dezvoltare a forțelor de producție, de amplificare continuă a cunoașterii umane,

cînd revoluția tehnico-științifică ia o tot mai puternică amploare în întreaga lume, știința are un rol tot mai însemnat în asigurarea progresului material și spiritual al omenirii.

Această întîlnire a noastră este prilejuită de vizita în Republica Ghana a președintelui României, la invitația șefului statului ghanez — vizită care deschide perspective largi colaborării dintre cele două țări și popoare, extinderii relațiilor economice, tehnico-științifice și culturale și, în acest cadru, și a conlucrării dintre oamenii de știință români și ghanezi.

Dragi prieteni,

Folosesc acest prilej pentru a vă prezenta, pe scurt, unele preocupări și realizări ale poporului nostru în edificarea societății socialiste multilateral dezvoltate pe pămîntul României, în făurirea unei civilizații materiale și spirituale de care se bucură, pe baza unei depline egalități, toți cetățenii patriei.

În programul pe care partidul nostru și l-a stabilit pentru construirea noii societăți, pornim de la principiul că numai întemeindu-se pe o industrie puternică, dezvoltată pe baza celor mai noi cuceriri ale științei și tehnicii contemporane, putem asigura avansarea rapidă a țării pe calea bunăstării și civilizației. Urmărind această linie, România s-a transformat în ultimele decenii dintr-o țară agrară, cu un slab nivel al producției și, deci, al venitului național, într-un stat industrial-agrar, cu o industrie dinamică și o agricultură în plin proces de modernizare. Pe baza dezvoltării puternice a întregii economii crește continuu nivelul de trai material și spiritual al întregului nostru popor. S-au dezvoltat, totodată, puternic învățămîntul, activitatea de formare a cadrelor naționale; au cunoscut un puternic avînt știința și cultura.

Situăm la baza întregii noastre activități de construire a noii societăți cele mai avansate cuceriri ale științei și tehnicii înaintate. În același timp, ne aducem contribuția activă la dezvoltarea cunoașterii științifice, la progresul general al științei și civilizației.

În cercetarea științifică din România sînt antrenate aproape 150 000 de cadre. S-au depus, din partea statului, însemnate eforturi pentru dezvoltarea bazei materiale a cercetării, astfel încît astăzi oamenii de știință români dispun de condiții corespunzătoare pentru rezolvarea problemelor ce se ridică în fața activității lor.

Pornind — așa cum stabilește Programul partidului — de la principiile umanismului revoluționar, ale slujirii intereselor societății, cercetarea științifică românească este orientată atît spre domeniile cercetării aplicative, cît și spre domeniul cercetării fundamentale, de perspectivă. În acest context, partidul nostru a stabilit ca actualul plan cincinal să devină cincinalul afirmării plenare a revoluției tehnico-științifice în România. Cei doi factori — producția și cercetarea — se întîlnesc cu o altă preocupare de bază a societății noastre — formarea cadrelor, educația și învățămîntul, concepute într-o strînsă legătură, ca o cale determinantă pentru înfăptuirea în bune condițiuni a complexelor obiective de dezvoltare economico-socială.

În ce privește chimia — domeniul în care îmi desfășor activitatea — ea a cunoscut un mare avînt în anii socialismului. În ultimul deceniu, producția acestei ramuri a sporit de 5,5 ori, îndeosebi în petrochimie. S-a dezvoltat producția de fire și fibre sintetice, îngrășăminte, s-au produs noi sortimente superioare în industria produselor macromoleculare. La toate aceste realizări cercetarea științifică a adus o contribuție importantă.

Oamenii de știință care activează în ramura chimiei, împreună cu toți ceilalți savanți și cercetători din țara noastră, contribuie în mod activ la înfăptuirea politicii partidului și statului român pentru progresul și bunăstarea poporului.

Doamnelor și domnilor,

Partidul și statul nostru, preocupîndu-se de dezvoltarea economico-socială a țării, participă totodată activ la viața internațională, la eforturile popoarelor pentru făurirea unei lumi mai bune și mai drepte pe planeta noastră. În politica externă țara noastră pornește de la realitatea că în lumea de azi s-au produs și se produc mari schimbări revoluționare, naționale și sociale, mutații adînci în raportul mondial de forțe. Se afirmă tot mai puternic astăzi voința popoarelor de a se dezvolta liber și independent, de a colabora și conlucra tot mai strîns pe arena internațională pentru o politică nouă, bazată pe deplina egalitate și echitate. Pornind de la aceste realități, România militează activ pentru o largă colaborare internațională cu țările socialiste, cu țările în curs de dezvoltare, cu țările nealiniate, cu toate statele lumii, fără deosebire de orînduire socială. Vizita pe care președintele Republicii Socialiste România o face în aceste zile într-o serie de țări din Africa este tocmai o expresie a politicii consecvente a țării noastre de a întări colaborarea și solidaritatea cu țările în curs de dezvoltare. Ca țară socialistă în curs de dezvoltare, România acționează ferm pentru lichidarea stării de subdezvoltare în care mai trăiește o mare parte din omenire, pentru instaurarea unei noi ordini economice internaționale, bazate pe egalitate și echitate, care să asigure progresul mai rapid al tuturor țărilor — și, în primul rînd, al celor rămase în urmă — să înlesnească accesul larg și neîngrădit al tuturor popoarelor la cuceririle științei și tehnicii înaintate.

Doresc să arăt că, împreună cu întregul popor, oamenii de știință din România participă activ, cu întreaga lor capacitate de creație, la înfăptuirea politicii partidului și statului nostru. Ei dezvoltă bune relații de cooperare cu cercetătorii din numeroase alte țări, dezbat împreună probleme pe care le ridică progresul științei și tehnicii. În acest scop au fost încheiate numeroase programe de conlucrare în scopul găsirii de soluții eficiente pe plan economic atît pentru România, cît și pentru partenerii noștri.

În acest fel, oamenii de știință români își aduc contribuția la activitatea de cunoaștere științifică desfășurată pe plan internațional, la cauza destinderii și întăririi încrederii între popoare, la eforturile generale pentru pace și colaborare.

Îmi exprim speranța că vizita pe care o facem în țara dumneavoastră va marca un moment important în dezvoltarea colaborării generale dintre țările și popoarele noastre și, deci, și dintre oamenii de știință și cultură români și ghanezi.

În încheiere, vă adresez, în numele președintelui republicii, al poporului român și al meu personal, dumneavoastră, tuturor oamenilor de știință, precum și întregului popor ghanez, calde urări de succese în întreaga activitate consacrată dezvoltării libere și independente a patriei dumneavoastră, precum și în făurirea unei vieți mai bune, de progres și prosperitate.

Vă mulțumesc pentru atenție!

* * *

CORNELIA LUCA
IOAN PETRARIU
MIHAI DIMA

Polielectroliți cuaternari de amoniu cu atomul de azot legat de catena macromoleculară principală

D.C. 541.135.2

An attempt to systematize in a unitary way the literature data concerning the quaternary ammonium polyelectrolytes with the nitrogen atom bound to the main macromolecular chain is presented. Each class of compounds is treated separately and the main synthesis ways, the physical and chemical peculiarities as well as the principal applications are pointed out.

Polielectroliții cuaternari de amoniu cu atomul de azot legat de catena macromoleculară principală alcătuiesc o clasă de polielectroliți cu cele mai multe aplicații practice atît în diferite ramuri industriale, cît și în domeniul biologic și farmacologic.

Clasificarea polielectroliților cuaternari de amoniu cu atomul de azot legat de catena macromoleculară principală

După metoda de obținere a catenei macromoleculare polielectroliții cuaternari de amoniu pot fi împărțiți în două grupe:

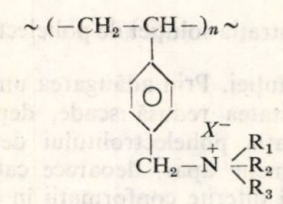
A. Polielectroliți cuaternari de amoniu de polimerizare;

B. Polielectroliți cuaternari de amoniu de policondensare.

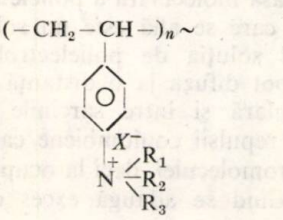
După natura catenei macromoleculare, polielectroliții grupei A pot fi subîmpărțiți în următoarele cinci subgrupe:

1. Polielectroliți la care atomul de azot cuaternar este legat de un carbociclu lateral catenei macromoleculare principale. La această subgrupă aparțin:

a. Poli(săruri de vinilbenziltrialchilamoniu) cu structura:

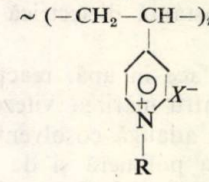


b. Poli(săruri de vinilfeniltrialchilamoniu) cu structura:



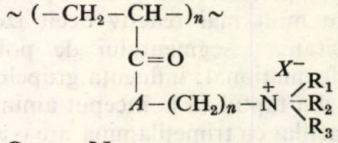
2. Polielectroliți la care atomul de azot cuaternar se află într-un heterociclu legat de catena macromoleculară principală. Din această subgrupă fac parte:

a. Poli(săruri de vinilpiridiniu) cu structura:



b. Polisăruri ale altor vinilheterocicli.

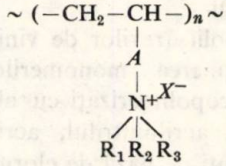
3. Polielectroliți la care atomul de azot cuaternar este legat de o catenă macromoleculară acrilică cu structura:



în care: $A = O$ sau N.

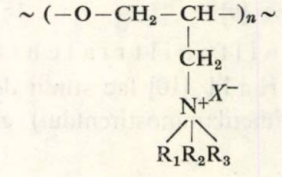
Cînd $A = O$ sînt esteri acrilici sau metacrilici cuaternari de amoniu; cînd $A = N$ sînt amide acrilice sau metacrilice cuaternare de amoniu.

4. Polielectroliți la care atomul de azot cuaternar este legat indirect de o catenă macromoleculară vinilică cu structura:



A poate fi: $-O-(CH_2)_n-$; $-(CH_2)_n-$; $-O-CO-(CH_2)_n-$

5. Polielectroliți care au atomul de azot cuaternar legat de o heterocatenă cu structura:



1. *Polielectroliți la care atomul de azot este legat de un carbociclu lateral catenei macromoleculare principale.*

a. Poli(săruri de vinilbenziltrialchilamoniu)

Acești polielectroliți au fost obținuți pentru prima dată de Jones [1, 2] prin cuaternizarea polistirenului clormetilat cu amine terțiare, obținîndu-se polielectroliți solubili. Pentru obținerea polielectroliților cuaternari de amoniu de acest tip este necesară ca primă fază de reacție clormetilarea, care constă în introducerea grupării $-CH_2Cl$ în nucleele benzenice, obținîndu-se astfel polistirenul clormetilat, care apoi este aminat. Aminarea este o reacție de substituție nucleofilă bimoleculară. S-au făcut studii [3] despre reactivitatea în această reacție a unei game mari de amine terțiare, și anume: amine *n*-alchilice, hidroxialchilice, piridina și derivații ei. Aminările s-au făcut la temperatura camerei, folosindu-se apa ca mediu de reacție. Factorii care controlează reactivitatea aminelor în reacția cu polistirenul clormetilat sînt: puterea nucleofilă a aminelor, împiedicările sterice create de radicalii legați la atomul de azot, coeficientul de repartiție a aminei între faza polimeră și mediul de reacție, natura mediului de reacție; reacția fiind prin mecanism SN_2, solvenții cu constantă dielectrică mare avantajează reacția.

Cînd aminarea se face în apă, reacția are loc în mediu eterogen și pentru mărirea vitezei de reacție, dacă este necesar, se adaugă cosolvenți organici cu rolul de a umfla faza polimeră și de a transporta amina din mediul de reacție în faza polimeră.

S-au făcut studii cinetice pentru reacția polistirenului clormetilat cu trimetilamina [4] și s-au observat factorii care controlează cinetica de reacție: izomerismul de poziție (izomerul para al polistirenului clormetilat este mult mai reactiv decît izomerul orto); microtacticitatea segmentului de polimer; izomerismul conformațional; influența grupelor vecine, care se observă din faptul că la început aminarea polistirenului clormetilat cu trimetilamina are o anumită viteză de reacție, dar de la un anumit grad de aminare viteza de reacție scade.

La reacția de aminare a polistirenului clormetilat cu aminoalcooli situația este inversă; reacția începe cu o anumită viteză, care de la un anumit grad de aminare a polistirenului clormetilat crește; aceasta se datorește efectului autocatalitic al grupei hidroxil din molecula aminoalcoolilor [5].

O altă cale de preparare a poli(sărurilor de vinilbenziltrialchilamoniu) este obținerea monomerilor care sînt homopolimerizați sau copolimerizați cu alți monomeri vinilici, ca: stirenul, acrilonitrilul, acrilamida [6]. Polielectroliții obținuți pe bază de cloruri de vinilbenziltrialchilamoniu au diferite aplicații practice, ca: agenți antistatici [7], floculanți [8], acoperiri electroconductive [9].

b. Poli(vinilfeniltrialchilamoniu)

Arcus și Hall [10] fac studii de cuaternizare poli(4-N,N-dimetilaminostirenului) cu iodură de

2. *Polielectroliți la care atomul de azot cuaternar este într-un heterociclu suspendat de catena macromoleculară principală*

a. Polielectroliți de poli(vinilpiridiniu)

Polimerii obținuți pe bază de vinilpiridină se pot împărți în două clase după locul în care se află gruparea vinilică:

— Poli(N-vinilpiridină).

— Poli(C-vinilpiridină).

Poli(N-vinilpiridină)

Sînt puține lucrări cu privire la polielectroliți cationici pe bază de poli(N-vinilpiridină), adică polimeri cu gruparea vinilică la azot. Duling și Price [11] discută homopolimerizarea și copolimerizarea sărurilor de N-vinilpiridiniu. S-au obținut [12] poli(sulfonați de N-vinilpiridiniu) prin reacția piridinei cu esteri ai acidului poli(vinilsulfonic). Acești compuși sînt folosiți la acoperirea filmelor fotografice.

Poli(C-vinilpiridină)

Gruparea vinilică din molecula vinilpiridinei se poate afla la carbonul din poziția 2 față de atomul de azot, în acest caz sînt monomerii de 2-vinilpiridină, sau în poziția 4 față de atomul de azot cazul monomeriilor de 4-vinilpiridină. Alt monomer din această clasă este 2-metil-5-vinilpiridina.

Maclay și Fuoss [13] au cuaternizat poli(2-vinilpiridina) cu bromură de metil și butil. Nu s-au obținut grade de conversii mari, în cazul bromurii de butil, din cauza împiedicărilor sterice; la patru grupări piridinice se află o grupare piridinică cuaternizată.

Richards pentru prima dată în 1940 cuaternizează poli(4-vinilpiridina) cu ioduri, bromuri și cloruri de etil și stearil cu scopul de a obține compuși cu acțiune fungicidă, insecticidă și bactericidă.

Fuoss și Strauss [14] cuaternizează în nitrometan poli(4-vinilpiridina) cu bromură de *n*-butil și fac diferite studii viscozimetrice, osmometrice, conductometrice și de difuziune a luminii asupra soluțiilor apoase ale polimerilor rezultați de poli(bromură de 4-vinil-N-butilpiridiniu). Aceste studii arată că viscozitatea redusă $\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)$ și raportul dintre presiunea osmotică și concentrația soluției de polielectrolit $\left(\frac{\pi}{c}\right)$ cresc cu diluția soluției. Prin adăugarea unui exces de electrolit viscozitatea redusă scade, dependența ei față de concentrația polielectrolitului devenind liniară. Aceste fenomene apar, deoarece catena macromoleculară suferă diferite conformații în situațiile prezentate. Inițial catena macromoleculară a polielectrolitului are conformația ghem; dimensiunile ghemului depind de masa moleculară a polielectrolitului și dacă solventul în care se află este un solvent „bun" sau „rău". Cînd soluția de polielectrolit se diluează contraionii pot difuza la o distanță mare de catena macromoleculară și între sarcinile electrice de pe catenă apar repulsii coulombiene care duc la desfășurarea macromoleculei, deci la ocuparea unui volum mai mare. Cînd se adaugă exces de electrolit din

exterior cantitatea de contraioni creşte în apropierea catenei, aceasta determină neutralizarea sarcinilor electrice de pe macroion, repulsiile coulombiene dispar şi macroionul se înfăşoară ocupînd un volum mic.

Dacă viscozitatea redusă este o măsură a volumului molecular în soluţie, reiese că valorile mari ale viscozităţii reduse sînt determinate de desfăşurarea catenei macromoleculare, iar valorile mici ale viscozităţii reduse sînt determinate de înfăşurarea catenei.

S-au făcut studii cinetice de cuaternizare a poli (4-vinilpiridinei) cu bromură de butil [15] şi s-a constatat că:

— viteza de reacţie este cu atît mai mare cu cît constanta dielectrică a solventului este mai mare;

— masa moleculară a polimerului nu influenţează viteza de cuaternizare; mase moleculare mari produc o creştere a vitezei de reacţie, dar această creştere este neînsemnată;

— reacţia de cuaternizare a poli(4-vinilpiridinei) este o reacţie SN_2 însă cineticile nu sînt conform unei reacţii simple bimoleculare ca la derivaţii de piridină. Cuaternizarea poli(4-vinilpiridinei) începe cu o viteză egală cu a izopropilpiridinei dar pe măsură ce cuaternizarea avansează, viteza de reacţie scade. Această scădere are loc după o durată de reacţie mai mare sau mai mică în funcţie de raportul poli(vinilpiridină)/ derivat halogenat folosit în reacţia de cuaternizare. Cînd raportul este 10/1 scăderea vitezei de reacţie are loc cînd gradul de cuaternizare a ajuns la aproximativ 50% din cel teoretic; cînd raportul este 1/1, scăderea vitezei de reacţie are loc la un grad de conversie de 20—25%. Această scădere a vitezei de reacţie se datoreşte unor cauze care ar putea fi explicate astfel: la început procesul de cuaternizare are loc la întîmplare şi este puţin probabil ca reacţia să meargă la două grupe piridinice alăturate, dar pe măsură ce cuaternizarea avansează o grupă piridinică necuaternizată este în vecinătatea unei grupe piridinice cuaternizate, care defavorizează reacţia. Această defavorizare se poate datora următoarelor cauze:

— încărcarea electropozitivă a atomului de azot cuaternar poate orienta molecula compusului într-o poziţie nefavorabilă pentru reacţie;

— cîmpul electric al azotului cuaternar poate să crească densitatea solventului polar în vecinătatea sa, şi astfel accesul halogenurii de alchil se face mai greu.

Alţi agenţi folosiţi la cuaternizarea polimerilor de vinilpiridină au fost: dimetilsulfatul, *p*-toluensulfonatul de metil şi compuşi care conţin gruparea cloracetil sau cloracetone.

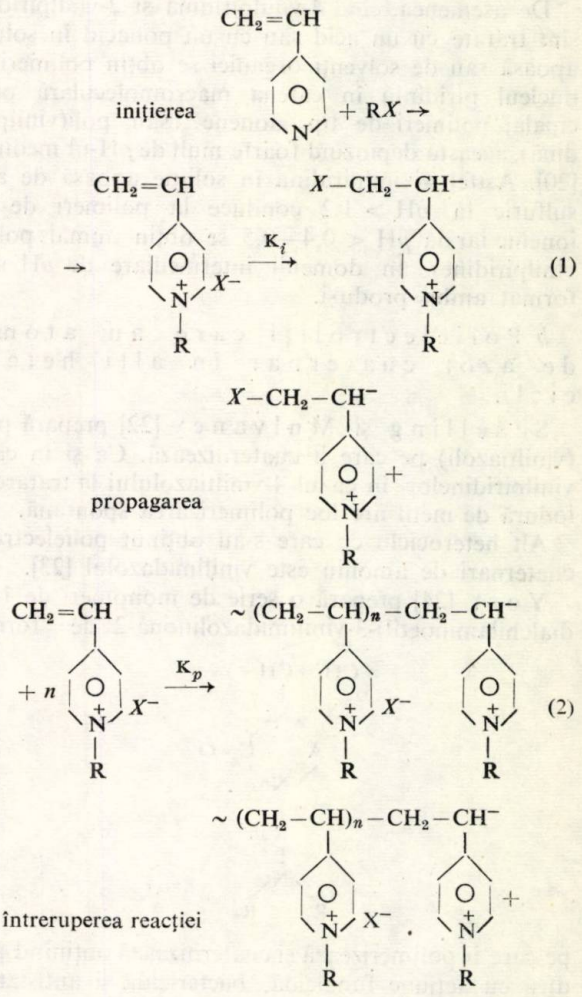
Pe polimerii de vinilpiridină s-au obţinut şi poliamfoliţi. Landenheine şi Morawetz [16] prepară poliamfoliţi de tipul betainelor prin cuaternizarea poli(4-vinilpiridinei) cu bromacetatul de etil urmată de hidroliza polielectrolitului obţinut. Se pot obţine polimeri de acest tip şi prin cuaternizarea poli(vinilpiridinei) cu acid α-halogencarboxilic [17] ca acidul α-cloracetic. Poli(sulfobetainele) au fost obţinute prin cuaternizarea poli(vinilpiridinei) cu butansulfonă.

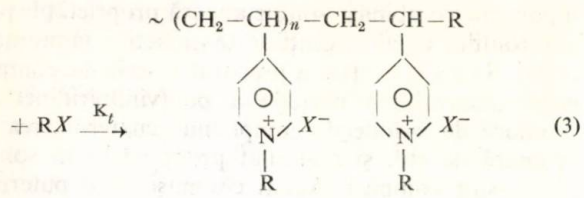
Cînd la polielectroliţi se ataşează lanţuri laterale de săpunuri se obţin polisăpunuri. Astfel prin cuaternizarea poli(4-vinilpiridinei) cu halogenuri de *n*-dodecil se obţin polisăpunuri. Lucrările de pionierat despre polisăpunuri aparţin lui Strauss şi colab. Polisăpunurile combină în soluţie apoasă proprietăţile poli electroliţilor cu ale agenţilor tensioactivi monomoleculari. Strauss [18] a preparat o serie de compuşi prin cuaternizarea parţială a poli(vinilpiridinei) cu bromură de *n*-dodecil, completînd cuaternizarea cu bromură de etil, şi a studiat proprietăţile în soluţie ale acestor compuşi. Aceşti compuşi au o puternică tendinţă de a forma agregate moleculare prin legături hidrofobice între radicalii parafinici. Din studiile viscozimetrice ale soluţiilor de polisăpunuri se observă următoarele:

— la concentraţii joase de grupe dodecil, polisăpunurile au o comportare normală de polielectrolit, ca şi cum poli(vinilpiridina) a fost cuaternizată numai cu bromură de etil;

— de la o anumită concentraţie de grupe dodecil viscozităţile relative scad brusc, acesta este „conţinutul critic de grupe dodecil".

Interesant în cazul sărurilor de vinilpiridiniu este faptul că dacă la 4-vinilpiridină se adaugă un derivat halogenat nu se obţin săruri cuaternare monomere ci polimeri care nu conţin duble legături şi nici nuclee piridinice necuaternizate; deci are loc o polimerizare spontană a sărurilor de alchilpiridiniu. Dacă cuaternizarea are loc în prezenţa altor monomeri vinilici aceştia nu intră în reacţia de polimerizare. Acest lucru a fost arătat prima dată de Kabanov. S-au făcut studii despre mecanismul polimerizării spontane [19] care poate fi reprezentat astfel:





Alt mecanism pentru polimerizarea spontană a fost prezentat de S a l a m o n e [20]; în el inițierea polimerizării spontane s-ar datora atacului nucleofilic al unei molecule de 4-vinilpiridină necuaternizată, la dubla legătură a ionului de 4-vinilpiridiniu formîndu-se zwitterionul (1). Deosebirea dintre cele două mecanisme constă în faptul că la K a b a n o v inițierea se datorește atacului nucleofilic al ionului de halogen la dubla legătură a ionului de 4-vinilpiridiniu pe cînd în cazul de față (mecanismul propus de S a l a m o n e) molecula de vinilpiridină necuaternizată adiționează la legătura dublă a ionului de 4-vinilpiridină. Din studiile RMN [21] făcute la reacția 4-vinilpiridinei cu *p*-toluensulfonatul de metil se poate trage concluzia că atunci cînd contraionul este un nucleofil slab mecanismul de inițiere este cel propus de S a l a m o n e, iar cînd contraionul este un nucleofil puternic mecanismul de inițiere este cel arătat de K a b a n o v. Se pot obține săruri stabile de 4-vinilpiridiniu cînd cuaternizarea are loc rapid folosindu-se agenți de cuaternizare ce dau contraioni cu nucleofilitate joasă.

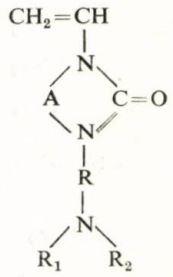
De asemenea, cînd 4-vinilpiridina și 2-vinilpiridina sînt tratate cu un acid sau cu un poliacid în soluție apoasă sau de solvenți organici se obțin polimeri cu nucleul piridiniu în catena macromoleculară principală, polimeri de tip „ionene" sau poli(vinilpiridină), aceasta depinzînd foarte mult de *p*H-ul mediului [20]. Astfel 4-vinilpiridina în soluție apoasă de acid sulfuric la $pH > 1{,}2$ conduce la polimeri de tip ionenic iar la $pH < 0{,}4$—0,5 se obțin numai poli(4-vinilpiridine). În domenii intermediare de *p*H s-au format ambii produși.

b P o l i e l e c t r o l i ț i c a r e a u a t o m u l d e a z o t c u a t e r n a r î n a l ț i h e t e r o c i c l i.

S c h e l l i n g și M u l v a n e y [22] prepară poli(viniltiazoli) pe care îi cuaternizează. Ca și în cazul vinilpiridinelor, în cazul 4-viniltiazolului la tratare cu iodură de metil are loc polimerizarea spontană.

Alt heterociclu cu care s-au obținut polielectroliți cuaternari de amoniu este vinilimidazolul [23].

Y o s t [24] prepară o serie de monomeri de 1-(β-dialchilaminoetil)-3-vinilimidazolinonă-2 de forma:



pe care îi polimerizează și cuaternizează obținînd produși cu acțiune fungicidă, bactericidă și antistatică.

3. *Polielectroliți la care atomul de azot cuaternar este legat de o catenă acrilică*

a. Poli(acrilați sau metacrilați de alchilenamoniu)

Sistemele monomer-polimer cuaternare de amoniu derivate de la acrilați și metacrilați de alchilenamoniu sînt tipurile cele mai extensiv folosite. Se preferă folosirea metacrilaților care sînt mai reactivi la polimerizare. B a r n e y [25] este primul care obține monomeri săruri de (2-metacriloxietilentrialchilamoniu) cu structura: $CH_2=C(CH_3)—COO—CH_2—CH_2—N^+(R)_3X^-$ prin cuaternizarea N,N-dimetilaminoetilenmetacrilatului cu dimetilsulfoxid și *p*-toluensulfonatul de metil, apoi copolimerizează acești monomeri cuaternari de amoniu cu acrilonitrilul pentru obținerea de fibre acrilice cu mare afinitate față de coloranții acizi la vopsire.

J a c k s o n [26] prepară poliamfoliți prin terpolimerizarea acrilonitrilului cu metilsulfat de (2-metacriloxietilentrimetilamoniu) și cu 2-metil-2-propensulfonatul de sodiu pentru a obține fibre textile cu afinitate mare atît pentru coloranții acizi, cît și pentru coloranții bazici.

S-au făcut studii de homopolimerizare a metacrilaților și acrilaților de alchilendialchilamină, determinîndu-se condițiile pentru obținerea polimerilor cu viscozitate intrinsecă înaltă. Acești poliacrilați sau polimetacrilați au fost cuaternizați cu derivați halogenați pentru a se obține polielectroliți cu activitate floculantă [27].

Pe baza metacrilaților de etilendimetilamină s-au obținut sulfobetaine cu structura:

$$CH_2=C(CH_3)COOCH_2\,CH_2\,N^+(CH_3)_2\,CH_2CH_2CH_2SO_3^-$$ [28]

care au fost copolimerizate cu acrilonitrilul pentru obținerea de fibre acrilice. Carboxibetainele cu structura:

$$CH_2=C(CH_3)COO-CH_2-CH_2-N^+(CH_3)_2CH_2CH_2COO^-$$ [29]

au fost homopolimerizate dînd produși folosiți ca agenți de floculare. Polielectroliții cationici de (2-metacriloxietilentrialchilamoniu) se pot obține prin transesterificarea esterilor metacrilici cu aminoalcooli urmată de cuaternizarea atomului de azot terțiar cu derivați halogenați sau prin reacția poli(metacrilatului de β-cloretilen) cu amine terțiare.

Alte tipuri de monomeri din această clasă sînt sărurile de (1-metacriloximetilentrialchilamoniu) de forma: $CH_2=C(CH_3)COOCH_2N^+(R)_3X^-$ care se obțin din esterul vinilic al acidului α-cloracetic prin tratare cu amine terțiare și săruri de (3-metacriloxi-2-hidroxipropiltrialchilamoniu) cu structura $CH_2=C(CH_3)COO—CH_2—CH(OH)—CH_2—N^+(R)_3X^-$

b. P o l i (a c r i l a m i d o a l c h i l e n a m o n i u)

A t h e s [30] cuaternizează N,N-dimetilaminopropilenacrilamida cu structura $CH_2=CH—CO—NH—CH_2—CH_2—CH_2—N(CH_3)_2$ cu dibrompropan. Prin polimerizarea compusului obținut se obțin structuri-gel cu proprietăți de schimb ionic.

Obținerea monomerilor de N,N-dialchilaminoalchilenacrilamidă sau metacrilamidă se poate face prin aminoliza esterilor acizilor acrilic sau metacrilic cu diamine N,N-disubstituite. Pentru obținerea sărurilor

cuaternare de amoniu, monomerii obținuți în urma reacției de aminoliză sînt tratați cu derivați halogenați. Astfel M e l a m e d [31] face aminoliza metacrilatului de metil cu N,N-dimetilpropilendiamină urmată de cuaternizarea atomului de azot terțiar cu halogenuri de alil, metalil, *p*-toluensulfonatul de metil. Compușii obținuți sînt folosiți ca agenți antistatici pentru fibre. Au fost obținuți monomeri de forma:

$$CH_2=C(CH_3)CONH-A-N^+(R)_2YX^-$$

unde Y poate fi: $-CH_2CONH_2$; $-CH_2CONHCH_2OMe$; $-CH_2CONHCONH_2$; $-CH_2CONHCONHCH_2OH$ [32].

O altă cale de obținere a polielectroliților de metacrilamidoalchilentrialchilamoniu este tratarea poli (acrilamidei) sau poli(metacrilamidei) cu amine secundare și aldehidă formică, obținîndu-se structuri de forma:

$$-CH_2-\underset{|}{CH}-CONH-CH_2N(R)_2.$$

Atomul de azot terțiar este cuaternizat cu derivați halogenați [33].

4. *Polielectroliți care au atomul de azot cuaternar legat de o catenă vinilică*

S-au obținut polielectroliți cuaternari prin tratarea poli(clorpropilenei) cu amine terțiare [34] polimerii fiind folosiți ca floculanți. Prin aminarea cu trimetilamină a poli(2-clormetilbutadienei) [35] se obțin polielectroliți cationici folosiți ca floculanți și ca aditivi electroconductivi pentru hîrtie. Prin polimerizarea compușilor cu triplă legătură de forma: $CH\equiv C-CH_2X$ (X = Cl, Br) și aminarea cu amine terțiare [36] se obțin polimeri cu duble legături conjugate ce conțin grupe cuaternare de amoniu, fiind folosiți ca semiconductori.

Altă catenă vinilică pentru obținerea polielectroliților cuaternari de amoniu este vinil-N,N-dialchilaminoetileneterul de forma:

$$CH_2=CH-O-CH_2-CH_2-N(R)_2$$

B a r n e y [37] este primul care lucrează cu monomerul viniloxietilentrialchilamoniu obținut din viniloxietilendialchilamină și clorură de metil. Acest monomer a fost copolimerizat cu acrilonitril pentru obținerea fibrelor acrilice cu afinitate mare la coloranți acizi.

Cloracetatul de vinil cu structura $CH_2=CH-O-CO-CH_2Cl$ este un monomer folosit pentru obținerea polielectroliților cuaternari de amoniu. Prin cuaternizarea sa cu amine terțiare și copolimerizare cu acrilonitril se obțin fibre acrilice cu afinitate pentru coloranții acizi [38].

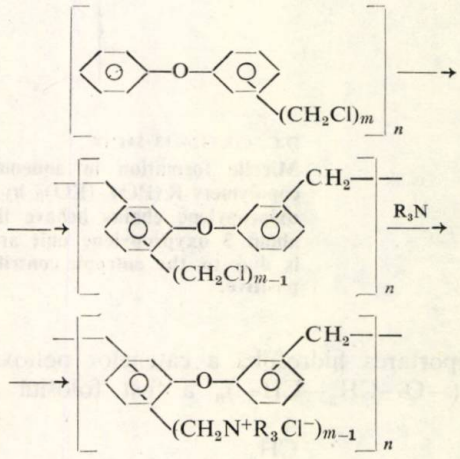
5. *Polielectroliți la care atomul de azot cuaternar este legat de o heterocatenă*

Cel mai folosit polimer cu heterocatenă pentru obținerea polielectroliților cuaternari de amoniu este poliepiclorhidrina. S-a aminat poliepiclorhidrina cu amine terțiare ca trimetilamină, trietilamină și piridină pentru a se obține polielectroliți cuaternari de amoniu folosiți ca floculanți pentru procesele de separare a fazelor lichid-solid [39].

B. P o l i e l e c t r o l i ț i c u a t e r n a r i d e a m o n i u d e p o l i c o n d e n s a r e

S-au obținut polielectroliți cu atomul de azot legat de un carbociclu, catena macromoleculară principală fiind obținută prin policondensare.

Astfel G e y e r [40] policondensează clormetildifenileterul și aminează grupările clormetilice libere cu amine terțiare conform schemei de reacție:



T e v l i n a și colab. [41] policondensează dibenzilul cu dicloretanul în prezența triclorurii de aluminiu. Polimerul rezultat este clormetilat și aminat obținîndu-se polielectroliți cuaternari de amoniu. Polielectroliții cuaternari de amoniu de policondensare au următoarele inconveniente: se obțin cu mase moleculare scăzute și nu se pot reproduce în densitatea sarcinilor electrice.

Concluzii

Polielectroliții cuaternari de amoniu cu atomul de azot legat de catena macromoleculară principală au o diversitate mare de structuri chimice și de posibilități de obținere.

Polielectroliții cuaternari de amoniu de polimerizare sînt mai extensiv folosiți decît cei de policondensare deoarece se pot obține cu mase moleculare înalte și care pot fi reproduse ușor.

Dintre polielectroliții cuaternari de polimerizare cei care au atomul de azot legat de o catenă acrilică au cele mai multe aplicații practice.

Bibliografie

1. J o n e s, G. D. (Dow Chem. Co.) Brevet S.U.A. 2.694.702, 16 nov 1954; Chem. Abst. **49**, 1955, p. 6651
2. J o n e s, G. D. Ind. Eng. Chem. **44**, 1952, p. 2686
3. L l o y d, W. G. și D u r o c h e r, T. E. J. Appl. Polymer Sci; **7**, 1963, p. 2025
4. L l o y d, W. G. și D u r o c h e r, T. E., J. Appl. Polymer Sci, **8**, 1964, p. 953
5. D r ă g a n, S., P e t r a r i u, I. și D i m a, M. J. Polymer Sci; **10**, 1972, p. 3077.
6. J o n e s, G. O. și G o e t z, S. J., J Polymer Sci., **25**, 1957, p. 201
7. M o r r i s, L. R. (Dow Chemical Co) Brevet S.U.A. 2.772.310, 27 nov., 1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 6689
8. M a f t e i, M., A l i s t a r, Z., P e t r a r i u, I. și L u c a, C. Energetica, **21**, 1973, p. 216
9. D o g e t t, T. și C a d y, J. H. (S.D. Warren Co.); 3.110.621, 12 nov., 1963; Chem. Abstr., **60**, 1964, p. 2480.
10. A r c u s, A. L. și H a l l, W. A.; J. Chem. Soc., **1963**, p. 4199.
11. D u l i n g, I. N. și P r i c e, C C. J. Amer. Chem. Soc., **84**, 1962, p. 578.
12. R e y n o l d s, D. D. și K e n y o n, W. O. J. Amer. Chem. Soc., **72**, 1950, p. 1587
13. M a c l a y, W. M. și F u o s s, R. M. J. Polymer Sci. **6**, 1951, p. 511
14. F u o s s, R. M. și S t r a u s s, U. P., J. Polymer Sci. **3**, 1948, p. 246.
15. F u o s s, R. M., W a t a n a b e, M. și C o l e m a n, B. D. J. Polymer Sci. **38**, 1960, p. 5.

Bibliografia continuă la pagina 231

SE Î HOA*
NICOLAE BÂRBULESCU
ILIE MÂNDRU
MINODORA LECA

Cercetări în domeniul derivaților spirooxazolidinici ai polialchilenoxizilor

I. Micelizarea copolimerilor bloc de propilenoxid-etilenoxid

D.C. 678.742—13:541.18

Micelle formation in aqueous solutions of ethyleneoxide-propyleneoxide block copolymers R $(PO)_m(EO)_n$ by surface tension method has been investigated. Polyoxipropylene chains behave like hydrophobic parts resembling alkyl chains and about 3 oxypropylene unit are equivalent to one methylene group. Micellization is due to the entropic contribution to the free energy, the enthalpy beeing strongly positive.

Comportarea hidrofobă a catenelor polioxipropilenice $(—O—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—)_n$ a fost folosită pentru prepararea mai multor tipuri de copolimeri bloc cu etilenoxid avînd proprietăți superficiale și capacitatea de a forma micele de asociație [1] asemănătoare cu compușii amfifilici clasici, a căror parte hidrofobă este alcătuită din catene alchilice. Comportarea hidrofobă a lanțurilor polioxipropilenice a fost utilizată și pentru mărirea hidrofobiei catenelor alchilice, creînd astfel posibilitatea folosirii unor materii prime cu catene alchilice mai scurte [2, 3] în scopul obținerii unor substanțe tensioactive.

Copolimerii bloc de propilenoxid și etilenoxid se obțin, în general, prin folosirea unui inițiator, un compus cu hidrogen activ în prezența hidroxidului de sodiu drept catalizator. Dacă are loc condensarea propilenoxidului și apoi a etilenoxidului, se obțin copolimeri bloc de tipul $R(PO)_n(EO)_m$, iar prin inversarea ordinei de condensare de tipul $R(EO)_m—(PO)_n$, unde prin R s-a notat inițiatorul, prin PO— gruparea oxipropilenică și prin EO— gruparea oxietilenică.

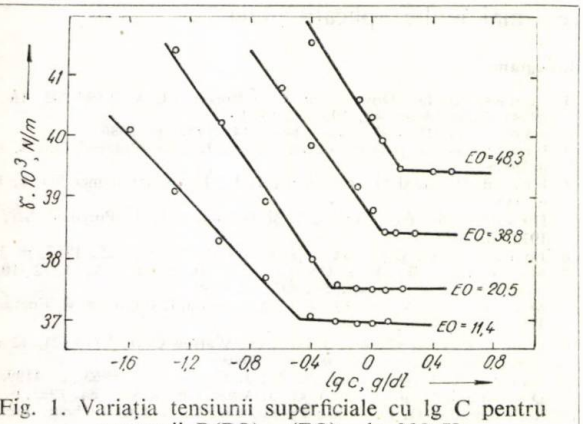


Fig. 1. Variația tensiunii superficiale cu lg C pentru compușii $R(PO)_{30,7}(EO)_n$, la 298 K

Copolimerii bloc de propilenoxid-etilenoxid și-au găsit vaste aplicații ca emulgatori, spumanți, auxiliari în procesele de spălare, în fluidele de foraj, ca aditivi în industria hîrtiei și în numeroase preparate cosmetice. Avînd în vedere accesibilitatea materiilor prime de sinteză, se prevede o creștere importantă a producției acestor compuși. Utilizarea lor rațională implică, însă, cunoașterea comportării la micelizare, în vederea lămuririi mecanismului transferului grupelor polioxipropilenice. În acest scop a fost sintetizată o serie de compuși, folosind ca inițiator spirociclohexano-oxa-aza-ciclopentanul, avînd structurile: $R(PO)_{30,7}(EO)_n$ [4] și a fost studiată capacitatea lor de micelizare prin metoda tensiunii superficiale. Aplicînd modelul legii acțiunii maselor, din variația concentrației critice micelare (CCM) cu temperatura s-au calculat funcțiile termodinamice de micelizare.

Partea experimentală

Pentru obținerea CCM s-a determinat, prin metoda desprinderii inelului, tensiunea superficială a soluțiilor apoase ale compușilor menționați. Deoarece peste CCM activitatea speciilor moleculare (neasociate) rămîne practic constantă, și tensiunea superficială este constantă, ea începînd să crească sub CCM. Din intersecția celor două porțiuni de curbă se obține CCM. În figura 1 se prezintă curbele tensiunii superficiale în funcție de logaritmul concentrației compușilor tensioactivi $R(PO)_{30,7}(EO)_n$, la 298K. Curbe similare se obțin și la alte temperaturi.

Rezultate obținute

În tabelul 1 sînt prezentate concentrațiile critice micelare ale copolimerilor bloc de propilenoxid și etilenoxid la diverse temperaturi, cuprinse în intervalul 288—328 K, iar în figura 2 variația lg CCM cu temperatura, pentru compușii studiați.

Interpretarea rezultatelor

Compoziția chimică și capacitatea de micelizare

Prin reprezentarea lg CCM funcție de lungimea părților hidrofile ale copolimerilor bloc de propilen-

* Universitatea Kim Ir Sen, Phenian, R.P.D. Coreeană, doctorand la Institutul politehnic București, Facultatea de chimie.

Tabelul 1

CONCENTRAȚIILE CRITICE MICELARE ALE COMPUȘILOR $R(PO)_{30,7}(EO)_n$

Compusul	CCM, moli/l			
	298,2 K	308,2 K	318,2 K	328,2 K
$R(PO)_{30,7}(EO)_{11,4}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$2,02 \cdot 10^{-4}$	$7,29 \cdot 10^{-5}$	$3,95 \cdot 10^{-5}$
$R(PO)_{30,7}(EO)_{20,5}$	$1,83 \cdot 10^{-3}$	$2,99 \cdot 10^{-4}$	$8,72 \cdot 10^{-5}$	$4,35 \cdot 10^{-5}$
$R(PO)_{30,7}(EO)_{31,4}$	$2,69 \cdot 10^{-3}$	$3,88 \cdot 10^{-4}$	$9,56 \cdot 10^{-5}$	$4,35 \cdot 10^{-5}$
$R(PO)_{30,7}(EO)_{38,8}$	$3,50 \cdot 10^{-3}$	$5,30 \cdot 10^{-4}$	$1,44 \cdot 10^{-4}$	$7,42 \cdot 10^{-5}$
$R(PO)_{30,7}(EO)_{48,3}$	$3,67 \cdot 10^{-3}$	$1,73 \cdot 10^{-3}$	$9,78 \cdot 10^{-4}$	$7,42 \cdot 10^{-5}$

Tabelul 2

VALORILE CONSTANTELOR *a* ȘI *b* DIN RELAȚIA (1)

Temperatura, K	298,2	308,2	318,2	328,2
a	−3,15	−3,82	−4,32	−4,55
b	0,018	0,014	0,0114	0,0095

oxid-etilenoxid se obține o variație lineară (fig. 3) descrisă de relația:

$$\lg CCM = a + b \cdot n \qquad (1)$$

unde *a* și *b* sînt constante dependente de temperatură, cuprinse în tabelul 2, iar *n* reprezintă numărul de moli de etilenoxid/moleculă.

Se constată că prin creșterea caracterului hidrofil al moleculelor de tip $R(PO)_{30,7}(EO)_n$, adică prin creșterea gradului de etoxilare, are loc o creștere a CCM ca și în cazul compușilor clasici în care partea hidrofobă este constituită din catene alchilice [5, 6]. Comparînd CCM a compușilor $R(PO)_{30,7}(EO)_n$ cu CCM a moleculelor amfifile neionice din clasa alchilpolioxietilenglicolilor cu aceeași lungime a părții hidrofile [7], se constată faptul că lanțul polioxipropilenic format din 30,7 moli propilenoxid este echivalent cu o catenă alchilică formată din aproximativ 10 grupe metilenice, adică 3 grupe oxipropilenice sînt echivalente cu o grupă metilenică în ceea ce privește capacitatea de micelizare.

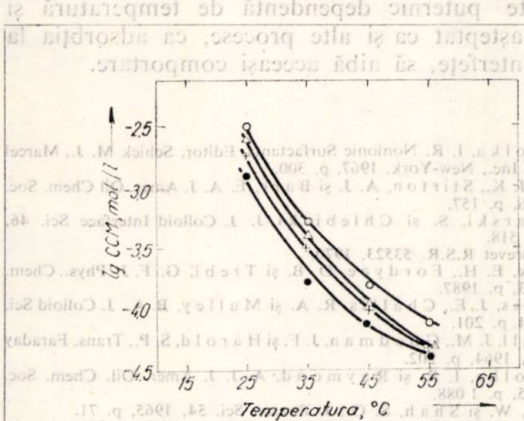


Fig. 2. Dependența CCM de temperatură pentru $R(PO)_{30,7}(EO)_n$:
● — $n = 11,4$; x — $n = 20,5$; Δ — $n = 31,4$; o — $n = 38,8$

Termodinamica micelizării

Ca și micelizarea compușilor amfifilici neionici avînd partea hidrofobă formată din grupe metilenice, micelizarea copolimerilor bloc de propilenoxid și etilenoxid decurge cu transferul blocurilor de propilenoxid din mediul apos în mediul creat prin unirea acestor părți. Formarea acestor domenii nepolare prin alăturarea catenelor polioxipropilenice a fost dovedită prin capacitatea lor de a solubiliza unii coloranți insolubili în apă [8, 9].

Aplicînd modelul acțiunii maselor sau al transformării de fază [10] se obține următoarea relație pentru calculul energiei libere standard de micelizare:

$$\Delta G_m^0 = 2,303\ RT \lg CCM \qquad (2)$$

unde CCM se exprimă în fracții molare, astfel că ΔG_m^0 este o funcție standard unitară. Micșorarea energiei libere Gibbs ΔG_m^0 este rezultatul modificării de entalpie și entropie care au loc în procesul de formare a micelelor.

Separarea celor două componente s-a făcut folosind relația:

$$\Delta H_m^0 = -2,303\ RT^2 \frac{d \lg CCM}{dT} \qquad (3)$$

pentru calculul entalpiei de micelizare, expresie derivată din modelul acțiunii maselor. Din relația clasică:

$$\Delta G_m^0 = \Delta H_m^0 - T\Delta S_m^0 \qquad (4)$$

se obține apoi termenul entropic de micelizare.

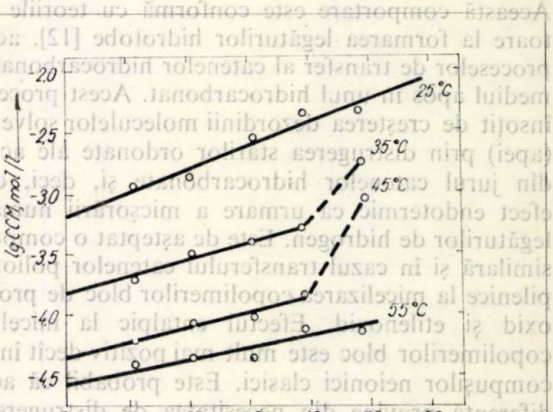


Fig. 3. Variația lg CCM cu numărul molilor de etilenoxid pentru compușii $R(PO)_{30,7}(EO)_n$.

Tabelul 3

FUNCȚIILE TERMODINAMICE DE MICELIZARE ALE COMPUȘILOR $R(PO)_{30,7}$ $(EO)_n$

Compusul	Funcția de micelizare	Temperatura, K			
		298,2	308,2	318,2	328,2
$R(PO)_{30,7}$ $(EO)_{11,4}$	$-\Delta G_m^0$, kcal/mol	6,32	7,68	8,56	9,23
	ΔH_m^0, kcal/mol	46,6	23,4	14,3	11,3
	ΔS_m^0, $\frac{\text{cal}}{\text{grd. mol}}$	177,2	100,7	71,8	62,5
$R(PO)_{30,7}$ $(EO)_{20,5}$	$-\Delta G_m^0$	6,12	7,43	8,45	9,17
	ΔH_m^0	36,5	25,5	18,0	12,8
	ΔS_m^0	142,8	106,8	83,1	66,8
$R(PO)_{30,7}$ $(EO)_{31,4}$	$-\Delta G_m^0$	5,89	7,27	8,39	9,00
	ΔH_m^0	37,7	28,1	19,8	13,2
	ΔS_m^0	146,2	114,7	88,5	67,6
$R(PO)_{30,7}$ $(EO)_{32,8}$	$-\Delta G_m^0$	5,73	7,07	8,13	8,82
	ΔH_m^0	35,7	26,0	18,4	12,3
	ΔS_m^0	138,9	106,9	83,3	64,2
$R(PO)_{30,7}$ $(EO)_{48,2}$	$-\Delta G_m^0$	5,68	6,35	6,93	7,80
	ΔH_m^0	19,4	20,8	22,2	23,6
	ΔS_m^0	84,1	88,1	91,4	95,4

Funcțiile termodinamice de micelizare a compușilor studiați, calculate cu relațiile (2) — (4), sînt cuprinse în tabelul 3.

Micelizarea compușilor amfifilici neionici cu partea hidrofobă formată din catene alchilice este un proces endotermic [11] pînă la temperaturi relativ mari (60—70°C), astfel că micelizarea este rezultatul modificării de entropie, acest factor contrabalansînd și factorul entalpic nefavorabil. Se poate remarca faptul că efectul entalpic pozitiv, deci nefavorabil, scade cu creșterea temperaturii, în timp ce aportul factorului entropic, favorabil, scade cu creșterea temperaturii. Această comportare este conformă cu teoriile privitoare la formarea legăturilor hidrofobe [12], adică a proceselor de transfer al catenelor hidrocarbonate din mediul apos în unul hidrocarbonat. Acest proces este însoțit de creșterea dezordinii moleculelor solventului (apei) prin distrugerea stărilor ordonate ale acestuia din jurul catenelor hidrocarbonate și, deci, cu un efect endotermic ca urmare a micșorării numărului legăturilor de hidrogen. Este de așteptat o comportare similară și în cazul transferului catenelor polioxipropilenice la micelizarea copolimerilor bloc de propilenoxid și etilenoxid. Efectul entalpic la micelizarea copolimerilor bloc este mult mai pozitiv decît în cazul compușilor neionici clasici. Este probabil că această diferență provine din necesitatea de distrugere și a legăturilor de hidrogen stabilite cu grupele eterice ale lanțurilor polipropilenoxidice cînd acestea sînt transferate din mediul apos. Modificarea substanțială a capacității de micelizare se datorește variației apreciabile a efectului entalpic cu temperatura (tabelul 3). Se poate remarca scăderea CCM cu aproximativ 10^2 ordine de mărime pe intervalul 298—328 K, fenomen reîntîlnit în cazul moleculelor amfifile neionice clasice la care modificările entalpice sînt puțin hotărîtoare.

Concluzii

Din aspectele analizate se poate arăta că micelizarea copolimerilor bloc de propilenoxid și etilenoxid este puternic dependentă de temperatură și este de așteptat ca și alte procese, ca adsorbția la diverse interfețe, să aibă aceeași comportare.

Bibliografie

1. Schmolka, I. R. Nonionic Surfactants, Editor, Schick M. J., Marcel Dekker, Inc., New-York, 1967, p. 300.
2. Weil, J. K., Stirton, A. J. și Barr, E. A. J. Amer. Oil Chem. Soc. **43**, 1966, p. 157.
3. Kucharski, S. și Chlebicki, J. J. Colloid Interface Sci. **46**, 1974 p. 518.
4. * * * Brevet R.S.R. 53523, 1970.
5. Crook, E. H., Fordyce, D. B. și Trebi, G. F. J. Phys. Chem. **67**, 1963, p. 1987.
6. Carless, J. E., Challis, R. A. și Mulley, B. A., J. Colloid Sci. **19**, 1964, p. 201.
7. Corkill, J. M., Goodman, J. F. și Harold, S. P., Trans. Faraday Soc. **60**, 1964, p. 202.
8. Schmolka, I. R. și Raymond, A. J. J. Amer. Oil. Chem. Soc. **42**, 1965, p. 1 088.
9. Saski, W. și Shah, S. G., J. Pharm. Sci. **54**, 1965, p. 71.
10. Mukerje, P. Adv. Colloid Interface Sci., **1**, 1967, p. 241.
11. Schick, M. J. J. Phys. Chem. **67**, 1963, p. 1796.
12. Poland, D. C. și Scheraga, H. A. J. Phys. Chem. **69**, 1965, p. 2431 și J. Colloid Interface Sci. **21**, 1966, p. 273.

▲ ▲ ▲

ANGELA LUPU
IOSIF DRIMUȘ
AUREL BLAGA
AUREL VLAD

Tenside cationice pe bază de *n*-dodecilamină polietoxilată

D.C. 661.183.123

The polyetoxylation of *n*-dodecylamine has been studied in the presence of the KOH catalyst and nine tensides with a content of 1—24 ethylene oxide moles have been obtained. The variation in the solubility, refraction index, density, viscosity, water number respectively the hydrophile-lipophile balance and the emulsification power as a function of the etoxylation degree of the synthesized tensides has been determined.

Este cunoscut faptul că în medii bazice, acide sau neutre și în prezența aminelor sau a altor substanțe cu hidrogen activ, inelul oxidului de etilenă poate fi rupt în lungul legăturii C—O, datorită reactivității mari a acestuia reactivitate atribuită structurii puternic tensionate. Reacția de polietoxilare prin deschiderea ciclului oxidului de etilenă în cataliză bazică este cea mai importantă sinteză a tensidelor polietoxilate pe bază de amine.

Mecanismul reacției de polietoxilare a substanțelor cu hidrogen activ în cataliză bazică include formarea anionului cu sarcină negativă, care determină atacul nucleofil la oxidul de etilenă [1, 2], conform reacțiilor:

$$RXH + NaOH \rightarrow RX^-Na^+ + H_2O \quad (1)$$

$$RX^- + C_2H_4O \rightarrow RX{-}CH_2{-}CH_2O^- \quad (2)$$

În cazul aminelor, reacția de polietoxilare decurge după mulți autori [3, 4] în două trepte: prima corespunde adiției oxidului de etilenă cu formare de mono—, respectiv diaduct, iar a II-a adiției în continuare a oxidului de etilenă printr-o reacție de polimerizare, astfel:

$$\text{I}\begin{cases} \text{A}\quad R{-}NH_2 + CH_2{-}CH_2 \rightarrow RNH{-}CH_2{-}CH_2{-}OH \quad (3) \\ \qquad\qquad\qquad\quad \diagdown O \diagup \\ \text{B}\quad R{-}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}OH + CH_2{-}CH_2 \rightarrow \quad (4) \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \diagdown O \diagup \\ \qquad \rightarrow RN\begin{cases} CH_2{-}CH_2OH \\ CH_2{-}CH_2OH \end{cases} \end{cases}$$

$$\text{II}\quad R{-}N\begin{cases} CH_2{-}CH_2OH \\ CH_2{-}CH_2OH \end{cases} \xrightarrow{C_2H_4O} \rightarrow R{-}N\begin{cases} CH_2{-}CH_2OH \\ CH_2{-}CH_2OCH_2CH_2OH \end{cases} \xrightarrow{+\,nC_2H_4O} \rightarrow R{-}N\begin{cases} (CH_2{-}CH_2)_x{-}H \\ (CH_2{-}CH_2)_y{-}H \end{cases} \quad (5)$$

unde: $x + y = n + 3$

Catalizatorii bazici, NaOH, KOH, Na_2CO_3, RONa, pe lîngă faptul că favorizează reacția de polietoxilare, determină și un efect de scurtare a perioadei de inducție.

S a n d e r s și colaboratorii, au efectuat studii privind influența catalizatorului asupra vitezei reacției de polietoxilare a aminelor și au demonstrat că viteza de reacție crește cu bazicitatea acestuia [5]. De asemenea, K o m o r i și colaboratorii au efectuat lucrări asupra influenței concentrației catalizatorilor bazici, Na, NaOH, KOH, Na_2CO_3, K_2CO_3 asupra vitezei reacției oxidului de etilenă cu *n*-dodecilamina și *n*-octadecilamina [4, 6].

Cinetica procesului de polietoxilare a fost urmărită de K o m o r i [10] prin determinarea viscozității masei de reacție, demonstrînd că există o interdependență între gradul de etoxilare și viscozitate.

Multe dintre studiile efectuate de diferiți cercetători sînt conduse în condiții care diferă de cele realizate în sintezele industriale, de aceea în această lucrare se studiază procesul de polietoxilare a dodecilaminei în cataliză bazică (KOH), în absența diluanților, și se determină influența gradului de etoxilare asupra proprietăților tensidelor sintetizate.

Sintezele tensidelor polietoxilate derivate de la *n*-dodecilamină au fost realizate conform metodei realizate de autori [11].

S-a adoptat introducerea catalizatorului KOH sub formă de soluție apoasă 60%, simplificîndu-se astfel tehnologia de fabricație și obținîndu-se o dispersie fină a catalizatorului, cunoscută fiind influența favorabilă a gradului de dispersie a catalizatorului asupra vitezei de reacție. În toate sintezele s-a păstrat concentrația catalizatorului 1% față de amina inițială, iar cantitatea mică de apă introdusă cu catalizatorul se îndepărtează în cea mai mare parte în timpul purjărilor și vidărilor instalației, care se fac la temperatura de 50°C.

Partea experimentală

S-au sintetizat nouă tenside prin polietoxilarea *n*-dodecilaminei cu grade de etoxilare cuprinse între 1 și 24, prin reacția oxidului de etilenă cu dodecilamina

Tabelul 1

SOLUBILITATEA TENSIDELOR PE BAZĂ DE *n*-DODECILAMINĂ POLIETOXILATĂ (CONCENTRAȚII 10%)

Tensidele	Apă		Acetonă		Metanol		Izopropanol		CCl_4		$CHCl_3$	
	25 °C	50 °C	25 °C	50 °C	25 °C	50 °C	25 °C	50 °C	25 °C	50 °C	25 °C	50 °C
$C_{12}N-3,85$	dispersabil	dispersabil	solubil	solubil	solubil	solubil	solubil	solubil	dispersabil	solubil	solubil	solubil
$C_{12}N-6$	soluție opalescentă	soluție opalescentă	solubil	solubil	solubil	solubil	solubil	solubil	dispersabil	solubil	solubil	solubil
$C_{12}N-7,4$	soluție opalescentă	soluție opalescentă	solubil	solubil	solubil	solubil	solubil	solubil	dispersabil	solubil	solubil	solubil
$C_{12}N-12,3$	soluție opalescentă	soluție opalescentă	solubil	solubil	solubil	solubil	solubil	solubil	dispersabil	solubil	solubil	solubil
$C_{12}N-17$	soluție opalescentă	soluție opalescentă	solubil	solubil	solubil	solubil	solubil	solubil	dispersabil	solubil	solubil	solubil
$C_{12}N-20,65$	soluție opalescentă	soluție opalescentă	solubil	solubil	solubil	solubil	solubil	solubil	dispersabil	solubil	solubil	solubil
$C_{12}N-23,9$	soluție opalescentă	soluție opalescentă	solubil	solubil	solubil	solubil	solubil	solubil	dispersabil	solubil	solubil	solubil

în prezența catalizatorului KOH adăugat sub formă de soluție apoasă 60%. Sintezele s-au realizat în instalația prezentată în figura 1.

Oxidul de etilenă s-a adăugat discontinuu în porțiuni corespunzătoare adiției a 1, 2, 3, ... *n* moli de oxid de etilenă. Adiția oxidului de etilenă s-a urmărit prin scăderea presiunii în reactorul de polietoxilare, în momentul introducerii oxidului de etilenă. Cînd presiunea scade la 0,3 at se consideră reacția terminată.

Tensidele sintetizate s-au analizat din punctul de vedere al gradului de etoxilare prin studiul spectrelor în infraroșu [6], al distribuției maselor moleculare prin analiza cromatografiei în strat subțire [7] și al corelației dintre proprietățile fizico-chimice și de utilizare și structura polietoxilatelor.

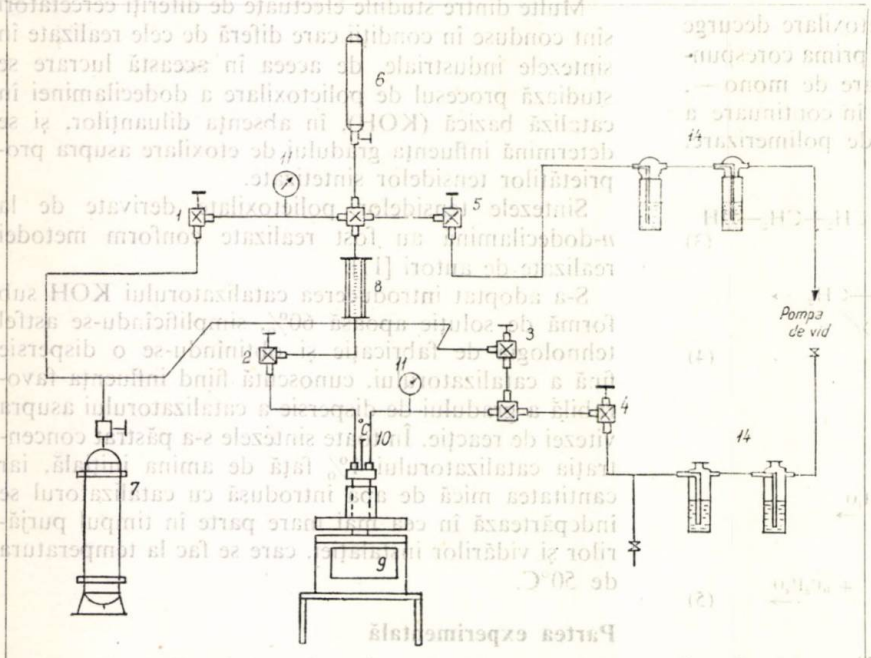


Fig. 1. Instalație micro-pilot de laborator pentru polietoxilare

1, 2, 3, 4, 5, 12 — ventile; *6* — butelie de oxid de etilenă; *7* — butelie de azot; *8* — dozator; *9* — agitator electromagnetic; *10* — termocuplu; *11* — manometre; *13* — reactor; *14* — vase barbotoare.

Rezultate și discuții

Din analiza condițiilor de realizare a sintezei și a curbelor de variație a vitezelor reacției oxidului de etilenă cu dodecilamina, în prezența catalizatorului de KOH, redate în figura 2 rezultă următoarele:

— timpul de reacție a oxidului de etilenă la dodecilamină în condiții de cataliză bazică crește cu gradul de etoxilare GE;

— diferențele mici dintre vitezele de adiție a oxidului de etilenă în timp, corespunzător diferitelor grade de etoxilare, se datoresc condițiilor de lucru puțin diferite de la o sinteză la alta, constatare ce este în concordanță cu datele din literatură

referitoare la influenţa condiţiilor de lucru (temperatură şi presiune) asupra vitezei de reacţie a oxidului de etilenă cu aminele;

— prezenţa catalizatorului de KOH introdus sub formă de soluţie apoasă duce la dispariţia practică a perioadei de inducţie a reacţiei oxidului de etilenă cu dodecilamina (curbele *4* şi *7*);

— conţinutul de polietilenglicol (PEG) al tensidelor cu grade de etoxilare mici este neglijabil, acest conţinut crescînd cu gradul de etoxilare.

Proprietăţile pe care se bazează discuţia referitoare la influenţa gradului de etoxilare a tensidelor pe bază de dodecilamină polietoxilată sînt:

— proprietăţi fizico-chimice, ca: solubilitate, indice de refracţie, densitate, viscozitate;

— proprietăţi de utilizare, ca: cifră de apă, indice BHL (balanţă hidrofil-lipofil), punct de tulburare, de emulsionare, tensiunea superficială a soluţiilor apoase.

Analizele s-au efectuat pe produse de adiţie brute, fără separarea polietilenglicolului, deoarece sub această formă se folosesc industrial. Conţinutul de polietilenglicol PEG a fost, în genere, sub 10%, crescînd ca valoare cu gradul de etoxilare.

Solubilitatea. Determinarea solubilităţii, respectiv a dispersabilităţii tensidelor polietoxilate în diferiţi solvenţi, prezintă o importanţă deosebită, deoarece această proprietate stă la baza utilizării lor ca emulgatori, inhibitori de coroziune, auxiliari textili. Pentru

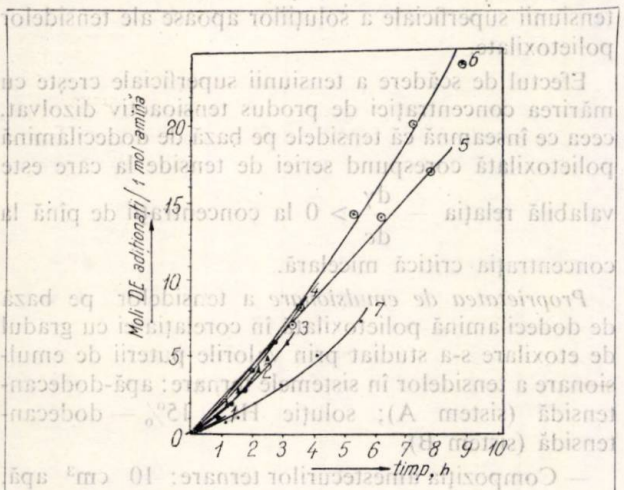


Fig. 2. Variaţia consumului de oxid de etilenă în timp pentru polietoxilarea dodecilaminei cu: 1 mol OE(1); 4 moli OE(2); 6 moli OE(3); 8 moli OE(4); 17 moli OE (5); 24 moli OE(6) — în prezenţa KOH şi cu 7 moli OE (7) — fără adaos de alte substanţe.

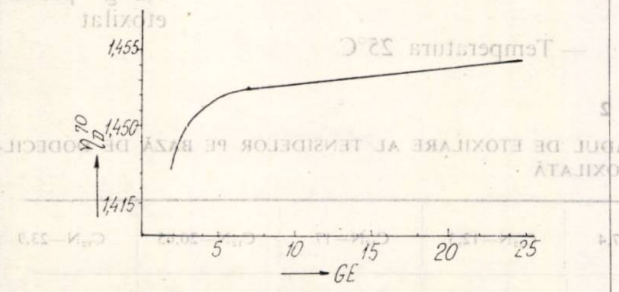


Fig. 3. Variaţia indicelui de refracţie al dodecilaminei polietoxilate cu diferite grade de etoxilare.

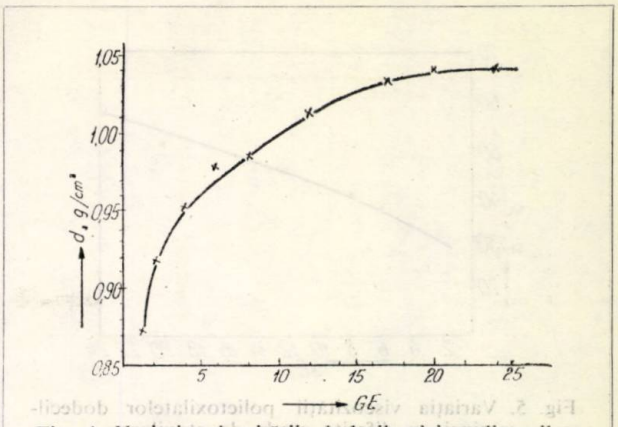


Fig. 4. Variaţia densităţii dodecilamiei polietoxilate cu diferite grade de etoxilare.

aceasta s-au determinat solubilităţile tensidelor pe bază de dodecilamină polietoxilată în concentraţie de 10% în apă, acetonă, dioxan, alcool izopropilic, cloroform, tetraclorură de carbon la 25 şi, respectiv, 50°C.

S-a constatat faptul că are loc o — creştere a solubilităţii în apă a tensidelor polietoxilate derivate de dodecilamină cu creşterea gradului de etoxilare, ceea ce reprezintă un avantaj din punctul de vedere al utilizării lor în medii apoase, ca, de exemplu, în industria textilă; — toate tensidele studiate sînt solubile în solvenţii încercaţi, proprietate care stă la baza unor metode de analiză a acestora (studiul spectrelor în infraroşu) şi, respectiv la utilizarea lor în practică.

Indice de refracţie. Diferiţi cercetători au subliniat în lucrările lor că indicele de refracţie dă indicaţii asupra gradului de etoxilare al produselor cu acelaşi radical hidrofob, putînd servi la analiza produselor polietoxilate cu radicali hidrofobi diferiţi, dar cu acelaşi grad de etoxilare [8, 12].

În acest scop, s-au determinat valorile indicilor de refracţie a tensidelor pe bază de dodecilamină polietoxilată cu diferite grade de etoxilare, la temperatura de 70°C rezultatele obţinute fiind redate în figura 3. Se constată că indicii de refracţie ai tensidelor pe bază de dodecilamină polietoxilată variază cu gradul de etoxilare. La grade de etoxilare mici, această variaţie este mai mare, iar pentru grade de etoxilare mai mari de 10, diferenţele scad. Această relaţie dintre indicele de refracţie şi gradul de etoxilare poate servi pentru urmărirea proceselor de etoxilare în timp, dînd indicaţii asupra stadiului reacţiei la un moment dat.

Densitatea. Deoarece tensidele de polietoxilare nu sînt produse unitare, s-ar părea că densitatea lor nu este caracteristică; totuşi, din studiile autorilor rezultă o interdependenţă între densitatea tensidelor derivate de la dodecilamină şi gradul de etoxilare.

În figura 4 se redă curba de variaţie a densităţii dodecilaminei polietoxilate funcţie de gradul de etoxilare.

Rezultă că densitatea acestor produse creşte cu gradul de etoxilare; gradele de etoxilare inferioare determină creşteri mai mari ale densităţii. Această interdependenţă poate servi şi la caracterizarea tensidelor şi la urmărirea procesului de polietoxilare a aminelor grase.

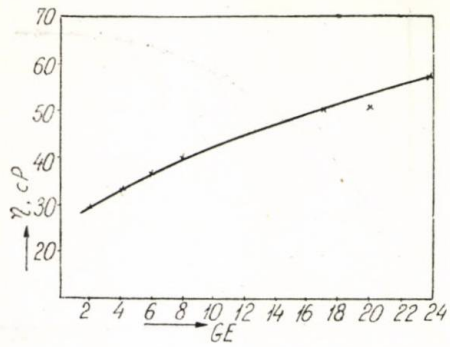


Fig. 5. Variația viscozității polietoxilatelor dodecilaminei cu diferite grade de etoxilare.

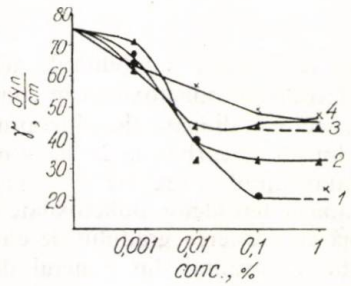


Fig. 6. Variația tensiunii superficiale cu concentrația și cu gradul de etoxilare a dodecilamiei polietoxilate: *1*—dodecilamină polietoxilată cu 2 moli OE (C_{12} N—2) *2*—dodecilamină polietoxilată cu 17,4 moli OE(C_{12} N—7,4) *3*—dodecilamină polietoxilată cu 17 moli OE(C_{12} N—17) *4*—dodecilamină polietoxilată cu 24 moli OE(C_{12}N—24)

Viscozitatea, tensidelor polietoxilate reprezintă o caracteristică pe care cercetătorii japonezi au folosit-o în studiile lor la determinarea cineticii și mecanismului reacției oxidului de etilenă cu dodecilamina [9].

În acest sens, lucrările noastre s-au orientat și către determinarea viscozităților dinamice ale tensidelor studiate la temperatura de 40°C (fig. 5). Rezultă că viscozitatea dinamică a polietoxilatelor dodecilaminei crește cu gradul de etoxilare.

În condițiile actuale de extindere a domeniilor de folosire a tensidelor, în general, și în particular al tensidelor de polietoxilare a aminelor grase, stabilirea proprietăților de utilizare a lor prezintă o importanță deosebită. În general, se urmărește un complex de proprietăți, din care vor face obiectul studiului nostru: indice BHL, cifra de apă (CA), tensiunea superficială a soluțiilor apoase ale tensidelor, puterea de emulsionare, acestea fiind proprietățile cele mai importante.

Cifra de apă (CA) s-a determinat prin metoda Karabinos modificată [12] și este exprimată în ml soluție fenol/10 ml soluție etanolică de 10% produs, la 25°C.

Balanța hidrofil-lipofil (BHL) s-a calculat cu formula:

$$BHL = 0{,}89\ CA + 1{,}11$$

Indice BHL și cifra de apă (CA)

Din valorile obținute pentru indicele BHL și CA al tensidelor pe bază de dodecilamină polietoxilată cu diferite grade de etoxilare, redate în tabelul 2, se evidențiază schimbarea raportului hidrofil-lipofil cu creșterea gradului de etoxilare, în favoarea primului. Aceasta se reflectă în creșterea solubilității tensidelor în apă și solvenți polari cu creșterea gradului de etoxilare.

Tensiunea superficială a soluțiilor apoase ale tensidelor, pe bază de dodecilamină polietoxilată cu diferite grade de etoxilare s-au determinat prin metoda stalagmometrică la 25°C, rezultatele obținute fiind redate în figura 6.

Cantități mici de tenside polietoxilate în soluție apoasă la diferite concentrații produc scăderi ale tensiunilor superficiale ale acestor soluții, ceea ce evidențiază proprietățile lor tensioactive. De asemenea, produsele cu grad mic de etoxilare determină scăderi mai mari ale tensiunii superficiale, ceea ce înseamnă că prezența a cel puțin două grupe oxietilenice este suficientă pentru a se obține efecte de scădere a tensiunii superficiale a soluțiilor apoase ale tensidelor polietoxilate.

Efectul de scădere a tensiunii superficiale crește cu mărirea concentrației de produs tensioactiv dizolvat, ceea ce înseamnă că tensidele pe bază de dodecilamină polietoxilată corespund seriei de tenside la care este valabilă relația $-\frac{d\gamma}{dc} > 0$ la concentrații de pînă la concentrația critică micelară.

Proprietatea de emulsionare a tensidelor pe bază de dodecilamină polietoxilată în corelația ei cu gradul de etoxilare s-a studiat prin valorile puterii de emulsionare a tensidelor în sistemele ternare: apă-dodecan-tensidă (sistem A); soluție HCl 15% — dodecan-tensidă (sistem B).

— Compoziția amestecurilor ternare: 10 cm³ apă, respectiv soluție HCl 15%
10 cm³ dodecan
0,2 g produs etoxilat

— Temperatura 25°C

Tabelul 2

VALORILE INDICILOR BHL ȘI CIFRA DE APĂ ÎN FUNCȚIE DE GRADUL DE ETOXILARE AL TENSIDELOR PE BAZĂ DE DODECILAMINĂ POLIETOXILATĂ

Caracteristica	C_{12}N—3,85	C_{12}N—6	C_{12}N—7,4	C_{12}N—12,3	C_{12}N—17	C_{12}N—20,65	C_{12}N—23,9
CA	5,76	7,86	8,16	9,76	10,16	10,76	11,2
BHL	7,34	9,16	9,46	10,93	11,22	11,83	12,2

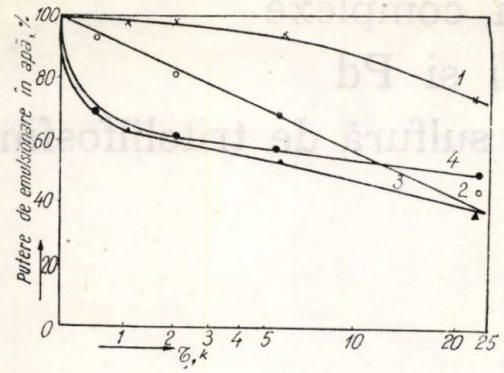


Fig. 7. Puterea de emulsionare in sîstemul A: *1*—$C_{12}N$—3,85; *2*—$C_{12}N$—7,4; *3*—$C_{12}N$—17; *4*—$C_{12}N$—23,9.

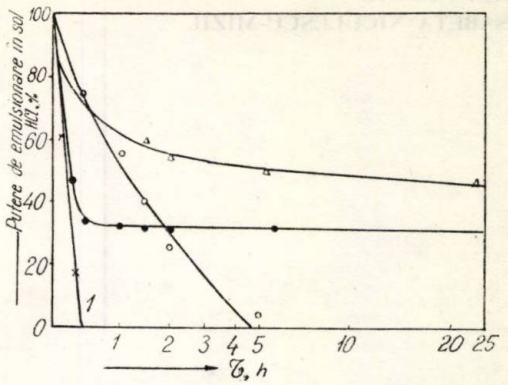


Fig. 8. Puterea de emulsionare în soluție HCl (%): *1*—$C_{12}N$—3,85; *2*—$C_{12}N$—7,4; *3*—$C_{12}N$—17; *4*—$C_{12}N$—20,65

— Agitare manuală timp de 2 min.

Practic, se procedează în felul următor: în două eprubete gradate se introduc cîte 10 ml dodecan, în care se dizolvă cîte 0,5 g substanță polietoxilată. În una dintre eprubete se adaugă apoi 10 ml apă, iar în cealaltă 10 ml soluție 10% HCl. Se agită puternic eprubetele gradate timp de 2 min, apoi se lasă în repaus, notîndu-se nivelul (evoluția) emulsiei în timp. Rezultatele se exprimă în procente emulsie față de volumul total de soluție.

În figurile 7 și 8 sînt prezentate puterile de emulsionare în sistem *A* și, respectiv, *B* a tensidelor pe bază de dodecilamină polietoxilată, cu diferite grade de etoxilare. Se constată următoarele:

— dodecilamina polietoxială cu $GE = 3,85$ are cea mai mare putere de emulsionare, precum și o bună stabilitate a emulsiei în sistemul apă-dodecan-polietoxilat;

— în sistemul A stabilitatea emulsiei scade cu creșterea gradului de etoxilare, mai ales în prima perioadă de timp, după care aceste emulsii își păstrează stabilitatea la 25°C timp mai îndelungat;

— în sistemul *B* se înregistrează o scădere mai rapidă a stabilității emulsiilor tensidelor cu grade de etoxilare mai mici, în timp ce tensidele cu $GE = 17$ și, respectiv, 23,9 au o stabilitate constantă, după o perioadă de timp, cînd și la acestea se constată o scădere rapidă a puterii de emulsionare; aceasta înseamnă că tensidele pe bază de dodecilamină polietoxilată cu grade de etoxilare mai mari (10—24) sînt mai puțin afectate de *p*H-ul soluției cu care se obțin emulsiile decît tensidele cu *GE* mai mici de 10.

Concluzii

Au fost sintetizate tenside cationice prin polietoxilarea *n*-dodecilaminei cu oxid de etilenă în cataliză bazică (KOH) și s-au studiat relațiile dintre proprietățile lor (solubilitate, indice de refracție, densitate, viscozitate, putere de emulsionare) și gradul de etoxilare.

Ca urmare a studiilor efectuate a rezultat o serie de date privind influența gradului de etoxilare asupra proprietăților produșilor sintetizați, date care dau indicații asupra utilizării acestor produși ca tenside cationice.

Bibliografie

1. Schick, M., Nonionic Surfactants, Londra cap. 2, 1967, p. 7.
2. Schoenfeld, N., Oberflächenactive Anlagerungsprodukt des Athyllenoxydes, M.B.H. Stuttgart cap. 1, 1959.
3. Komori, S., Sakakibara, S., Fujiwara, A., Techol. Osaka Univ., **6**, 1956, p. 387.
4. Komori, S., Karaki, T., Kogyo Kagaku Zasshi, **62**, 1956, p. 538.
5. Sanders, H. L., J. Amer. Oil Chemist's Soc., **46**, nr. 3, 1969, p. 167.
6. Stănescu, G., Soare A., Lupu A., Revista de Chimie, **25**, nr. 7, 1974, p. 569.
7. Lupu, A., Zaharia, N., Revista de Chimie **25**, nr. 10, 1974, p. 841
8. Lamendin, L'industrie chimique, **57**, nr. 6, 1970, p. 135.
9. Komori, S., Karaki, T., Technol. Repts. Osaka Univ., **10**, 1961, p. 249. CA 55, 1563 c, 1961.
10. Komori, S., Oshiro, Y., Tsunoda, T., Kogyo Kagakua Zsshi **64**, 1961, p. 2132, CA 57,2054 h 1963.
11. Drimus, I., și Lupu, A., Brevet R.S.R. nr. 58048, 1974.
12. Anastasiu, St., Stoica, R., Albrecht, B., Maurer, E., Burghelea, V. și Spiridon, A., Rev. Chim. **26**, nr. 5, 1975, p. 367.

Continuarea Bibliografiei la articolul C. Luca, I. Petrariu și M. Dima de la pagina 215

16. Landenhein, H. și Morawetz, H. J. Polymer Sci **26**, 1957, p. 251.
17. Kwan-Ting Shen (Petrolite Corp.) Brevet S.U.A. 2.771.462, 20 nov., 1956, Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 7057
18. Strauss, U. P. și Gershfeld, M. L., J. Phys Chem., **60**, 1956, p. 577.
19. Kabanov, V. A., Aliev, K. V., Kargina, O. V., Patrikeeva T. I. și Kargin V. A., J. Polymer Sci. C., **16**, 1967, p. 1079.
20. Salamone, J. C., Snider B. și Fitch, W. L., J. Polymer Sci. A — **1,9**, 1971, p. 1493.
21. Salamone, J. C., Snider, B. și Fitch, W. L., J. Polymer Sci. B, **9**, 1971, p. 13.
22. Schilling, C. L. și Mulvaney, J. E., Macromolecules, **1**, 1968, p. 452.
23. Salamone, J. C., Snider, B., Israel S. C., Taylor P. și Raia D. Nova Chim., **48**, 1972, p. 82.
24. Yost, R. S. (Rohm and HaasCo). Brevet S.U.A. 2.840.547, 24 iun., 1958; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 18471.
25. Barney, A. L. (E. Idu Pont de Memours Co) Brevet S.U.A. 2.677.679, 4 mai, 1954; Chem. Abstr., **48**, 1954, p. 9108.
26. Jackson, H. L. și Wilkinson, W. K. (E. Idu Pont de Memourst Co. Brevet S.U.A. 2.794.015, 26 mai 1957,; Chem. Abst., **51**, 1957, p. 13466.
27. Kolesnikov, G. S., Telvina, A. S., Skrineenko, N. I. și Strahovskaia, I. G., Vysokomol. Soedynenia, **9**, 1971, p. 2139
28. Szito Jeno, Bahr Ulrich și Nischk Gunther (Bayer A.G.) Brit. Amended 1.024.029, 14 mai 1969; Chem. Abstr., **76**, 1972, p. 15194.
29. Shachat Norman A., Haggard Richard și Scheldon Lewis M. (Rohm and Haas) Brevet S.U.A. 3.680.470, 5 sept., 1972; Chem. Abstr., **77**, 1972, p. 152861.
30. Anthes, J. A., (American Cyanamid Co) Brevet S.U.A. 2.567.836, 11 sept., 1951, Chem. Abst., **45**, 1951, p. 10669.
31. Melamed, S. (Rohm and Haas Co.) Brevet S.U.A. 2.808.349, 1 oct. 1957; Chem. Abst., **52**, 1958, p. 3358.
32. Melamed, S. și Ruth H. Shimifu (Rohm and Haas Co.) Brevet S.U.A. 3.170. 901, 23 febr. 1965; Chem. Abst., **63**, 1965, p. 733.
33. Rodney, F.J. și Graham, S. (Allied Colloids Manufg Co.) Brevet R.F.G. 2.206.564, 14 sept. 1972; Chem. Abst., **77**, 1972, p. 165533.
34. Cowling, R., Gazzard, G.E., Kay E. și Mawer, C. F. (Imp. Chem. Ind Ltd) Brevet englez 1.211.351, 4 nov., 1970; Chem. Abst., **74**, 1971, p. 23410.
35. Jones, D. G., Geyer, R. G. și Hatch, J. M. (Dow Chem Co.) Brevet S.U.A. 3.673.164, 27 ian., 1972; Chem. Abstr., **77**, p. 1972, 89121.
36. Kargin, A. V., Kabanov A. V. și Aliev V. K., Brevet R.F.G. 1.954.255 14 ian. 1971; Chem. Abst., **74**, 1971, p. 88376.
37. Barney, A. L. (E. Idn Pont de Nemours Co.) Brevet S.U.A. 2.764.578., 25 sept. 1956; Chem. Abst., **51**, 1957, p. 6223.
38. Ham, G. E. și Gann, P. W., Ind. Eng. Chem., **45**, 1953, p. 2320.
39. Wolf, F. și Mohrann, K. H., Brevet R.D.G. 85.439, 20 oct., 1971. Chem. Abst., **78**, 1973, p. 73099.
40. Geyer, G. R (Dow Chem. Co.) Brevet S.U.A. 3.316. 214, **25**, apr., 1967; Chem. Abst, **67**, 1967, p. 22413.
41. Tevlina, A.S., Kolesnikev G.S., Skipcenko N. I.; Plasticeskie Massî 3, 1968, p. 27.

* * *

MARIA NEGOIU
ELISABETA NICULESCU-MIZIL

Combinații complexe ale Fe, Ni și Pd cu oxid și sulfură de tritolilfosfină

D.C. 543.257.5

The present paper deals with the preparation of complexes MX_2L_2 (where M = Ni, Fe, Pd; X = Cl, Br, I; L = $(C_6H_4CH_3)_3PO$, $(C_6H_4CH_3)_3PS$). The compounds have been characterized by elementary chemical analysis, conductivity measurements, UV, IR and visible spectra.

Dezvoltarea impetuoasă pe care o cunoaște în prezent chimia compușilor cu fosfor este determinată de aplicabilitatea acestora în diverse domenii. Acești compuși oferă, interesante posibilități de aplicare în calitate de catalizatori ai unor reacții de polimerizare, ca adaosuri pentru îmbunătățirea calității benzinelor și uleiurilor lubrifiante în industria petrochimică, ca fluide hidraulice rezistente la foc, ca agenți activi de suprafață în industria textilă, ca solvenți de extracție în chimia analitică etc.

Derivații fosfinelor terțiare, ca liganzi, prezintă proprietăți care îi disting de amine. Aceștia au tendință pronunțată de a forma complecși neionici, ușor solubili în solvenți organici, spre deosebire de compușii formați cu amoniac și amine. Acționează ca donori în legături σ și acceptori în legături π.

Avînd în vedere posibilitatea coordinării unor atomi la dubletul neparticipant al oxigenului și sulfului, în prezenta lucrare s-a încercat obținerea unei serii de combinații complexe necunoscute în literatura de specialitate folosind drept liganzi oxidul și sulfura tritolilfosfinei. Compușii respectivi sînt prezentați în tabelul 1.

Partea experimentală

Triarilfosfinele folosite ca liganzi au fost preparate după metode descrise în literatură [1—3]. Pentru unele dintre aceste metode s-au îmbunătățit condițiile de lucru în sensul măririi randamentului de reacție.

S-a pornit de la *p*-toluidină care a fost transformată în sare de diazoniu și aceasta apoi în *p*-bromtoluen. În treapta următoare, *p*-bromtoluenul este transformat în tritolilfosfină cu ajutorul PCl_3 prin medota Würtz.

Oxidul tritolilfosfinei a fost preparat prin oxidarea la cald cu permanganat de potasiu a unei suspensii de tritolilfosfină în apă. Soluția astfel obținută se filtrează, iar produsul rămas pe filtru se tratează cu alcool etilic cald. Din soluția alcoolică obținută se precipită oxidul de tri-*p*-tolilfosfină prin adăugare de apă, iar apoi acesta se filtrează. Se recristalizează cel mai bine dintr-un amestec de benzen și ligroină, p.t. 145°C, lit. 145°C [4].

Sulfura tritolilfosfinei s-a obținut prin amestecarea unor cantități stoichiometrice de tritolilfosfină și sulf în sulfură de carbon. După evaporarea sulfurii de

Tabelul 1

COMBINAȚII COMPLEXE CU OXIDUL ȘI SULFURA TRITOLILFOSFINEI

Compus	Culoare	p.t., °C.	C,%		H,%		Concentrația molară	Conductibilitate electrică
			teoretic	experimental	teoretic	experimental	$x.10^{-3}M$	$\Lambda(\Omega^{-1}cm^2\ mol^{-1})$
$[NiCl_2(Tol_3PO)_2]$	alb-verzui	130	65,51	65,09	5,45	5,60	1,05	0,67
$[NiCl_2(Tol_3PS)_2]$	alb-gălbui	174	62,88	62,20	5,23	5,35	1,04	1,35
$[NiBr_2(Tol_3PO)_2]$	slab-galben	128	58,73	58,10	4,89	4,75	0,98	0,77
$[NiBr_2(Tol_3PS)_2]$	verde-deschis	178	56,61	56,05	4,71	4,62	0,99	0,67
$[NiI_2(Tol_3PO)_2]$	galben	126	52,93	52,50	4,40	4,61	1,00	0,51
$[NiI_2(Tol_3PS)_2]$	brun-deschis	175	51,22	50,84	4,26	4,16	1,02	0,73
$[FeCl_2(Tol_3PO)_2]$	verde	172	65,75	64,92	5,47	5,60	0,98	0,82
$[FeCl_2(Tol_3PS)_2]$	cenușiu	180	63,11	62,54	5,25	5,54	1,02	0,65
$[FeI_2(Tol_3PO)_2]$	cenușiu	168	53,09	52,50	4,42	4,71	1,04	1,02
$[FeI_2(Tol_3PS)_2]$	brun	175	51,36	50,85	4,37	4,40	1,05	1,21
$[PdCl_2(Tol_3PO)_2]$	galben	243	61,69	60,93	5,13	5,62	1,00	0,65
$[PdCl_2(Tol_3PS)_2]$	brun	168	59,53	59,02	4,94	5,40	1,00	0,92

carbon, reziduul este recristalizat din alcool etilic fierbinte, p.t. 182°C, lit. 182°C [5].

Combinațiile complexe obținute cu acești doi liganzi au fost sintetizate prin refluxarea cantităților stoichiometrice din cei doi reactanți în soluție de alcool etilic anhidru.

Astfel, la soluția de oxid sau sulfură de tritolilfosfină în alcool etilic fierbinte s-a adăugat soluția alcoolică de halogenură a metalului respectiv, obținută de asemenea la cald. S-a refluxat 1—2 ore. După răcire, precipitatul s-a filtrat și spălat cu alcool etilic rece.

În cazul compușilor de paladiu care se reduc ușor la paladiu metalic, s-a folosit ca mediu de reacție tetrahidrofuranul sau dimetilformamida.

Toți compușii obținuți sînt frumos cristalizați, culoarea se intensifică de la cloruri la ioduri, sînt solubili în alcool etilic cald, benzen, cloroform, dimetilformamidă, nitrobenzen. Se descompun în apă, punînd în libertate ligandul respectiv.

Rezultatele analizei elementare de C și H sînt prezentate în tabelul 1.

Rezultate și discuții

Pentru caracterizarea compușilor s-au efectuat determinări de conductibilitate care au arătat că sînt neelectroliți (tabelul 1), spectre electronice în domeniile UV și vizibil, precum și spectre de vibrație (absorbție în IR).

În figura 1 sînt prezentate spectrele electronice ale oxidului și sulfurii tritolilfosfinei, precum și cele ale unor complecși obținuți pornind de la $NiCl_2$ și acești liganzi.

Benzile observate între 230—360 nm s-au atribuit tranzițiilor în tritolilfosfină, deci sînt considerate benzi proprii ligandului.

Jaffé și Orchin [6] raportează, pentru astfel de spectre, o singură bandă în regiunea 230—270 nm. Cullen și Hochstrasser [7] găsesc pe lîngă banda principală o bandă secundară la lungimi de undă mai mari.

Datele noastre asupra celor doi liganzi arată prezența a două benzi, una mai pronunțată la 240 nm și alta mai slabă la 290 nm. La formarea complecșilor se observă o deplasare batocromă a ambelor benzi în raport cu benzile liganzilor.

În figura 2 sînt prezentate spectrele de absorbție ale compușilor de Ni(II) în domeniul vizibil. Se observă apariția a patru benzi de absorbție. Atribuirile acestor benzi s-au făcut pe baza datelor

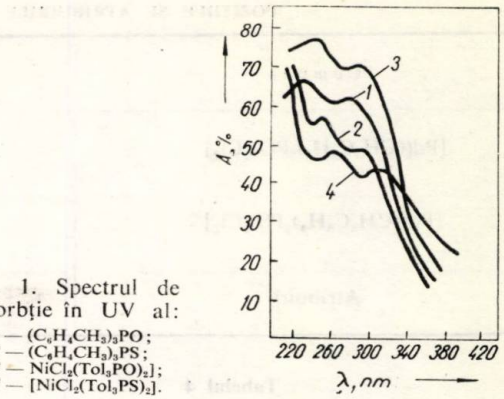


Fig. 1. Spectrul de absorbție în UV al:
1 — $(C_6H_4CH_3)_3PO$;
2 — $(C_6H_4CH_3)_3PS$;
3 — $NiCl_2(Tol_3PO)_2$];
4 — $[NiCl_2(Tol_3PS)_2]$.

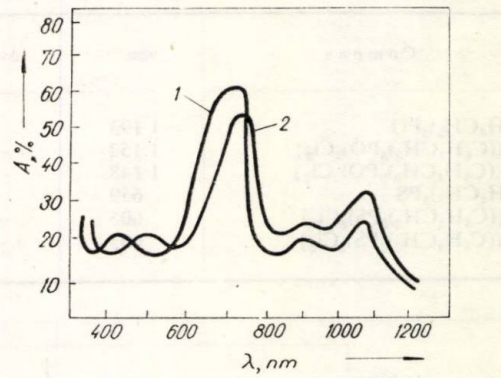


Fig. 2. Spectrul de absorbție în vizibil al:
1 — $[NiCl_2(Tol_3PO)_2]$; *2* — $[NiCl_2(Tol_3PS)_2]$.

lui Cotton și Goodgame [8] asupra unor compuși tetraedrici ai Ni(II).

În tabelul 2 sînt prezentate maximele benzilor observate la compușii sintetizați, precum și atribuirile corespunzătoare. Două din cele patru benzi sînt mult mai slabe ca intensitate datorită faptului că ele se datoresc unor tranziții interzise de spin, de la termenul fundamental care este un triplet la termeni de singlet. Celelalte două, așa cum se observă din tabelă, sînt tranziții permise de spin și deci, de intensitate mai mare.

Compușii paladiului descriși în această lucrare sînt tetracoordinați și au o structură plan-pătrată. Spectrele de absorbție în vizibil și ultraviolet sînt prezentate în figura 3.

Atribuirea benzilor observate în acest domeniu al spectrului este o problemă destul de dificilă, pe de o

Tabelul 2

POZIȚIILE ȘI ATRIBUIRILE BENZILOR DE ABSORBȚIE DIN COMPUȘII Ni(II)

Compus	Maximele de absorbție, nm (cm^{-1})			
$[Ni((CH_3C_6H_4)_3PO)_2Cl_2]$	420 (23 800)	700 (14 280)	900 (11 100)	1 070 (9 350)
$[Ni((CH_3C_6H_4)_3PS)_2Cl_2]$	450 (22 200)	730 (13 690)	940 (10 630)	1 100 (9 090)
Atribuiri	$^3T_1 \rightarrow {}^1T_2$	$^3T_1 \rightarrow {}^3T_1(P)$	$^3T_1 \rightarrow {}^1E$	$^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$

Tabelul 3

POZIȚIILE ȘI ATRIBUIRILE BENZILOR DE ABSORBȚIE DIN COMPUȘII Pd(II)

Compus	Maximele de absorbție, nm (cm^{-1})		
$[Pd((CH_3C_6H_4)_3PO)_2Cl_2]$	350 (28 570)	420 (23 800)	540 (18 510)
$[Pd((CH_3C_6H_4)_3PS)_2Cl_2]$	340 (29 410)	390 (25 640)	565 (17 690)
Atribuiri	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$

Tabelul 4

FRECVENȚELE DE ALUNGIRE ν(P—O ȘI ν(P—S)

Compus	νcm^{-1}	$\Delta\nu cm^{-1}$
$(C_6H_4CH_3)_3PO$	1 193	—
$[Ni((C_6H_4CH_3)_3PO)_2Cl_2]$	1 152	−41
$[Pd((C_6H_4CH_3)_3PO)_2Cl_2]$	1 148	−45
$(C_6H_4CH_3)_3PS$	639	—
$[Ni((C_6H_4CH_3)_3PS)_2Cl_2]$	605	−34
$[Pd((C_6H_4CH_3)_3PS)_2Cl_2]$	603	−36

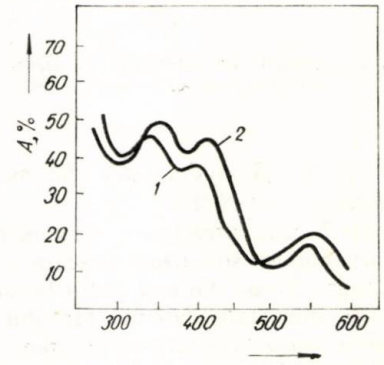


Fig. 3. Spectrul de absorbție în vizibil al:
1 — $[PdCl_2(Tol_3PO)_2]$; *2* — $[PdCl_2(Tol_3PS)_2]$

parte datorită absorbției liganzilor, pe de altă parte datorită prezenței în sfera de coordinație a două tipuri diferite de liganzi. Teoria orbitalelor moleculare prevede pentru complecșii plan-pătrați (D_{4h}) trei tranziții $d \rightarrow d$ permise de spin. Analizînd benzile din vizibil și ultravioletul apropiat ale compușilor diclorobis(tritolilfosfinoxid)paladiu(II) și diclorobis-(triolilfosfinsulfura)paladiu(II) se propun atribuirile prezentate în tabelul 3.

În cazul compușilor tetracoordinați ai Fe(II) se prevede o singură bandă largă, uneori scindată, plasată în IR apropiat între 4000—6000 cm^{-1} atribuită unei tranziții $^5E \rightarrow {}^5T_2$.

Datorită poziției sale această bandă nu a putut fi observată experimental, în schimb s-au putut identifica benzi de absorbție în ultraviolet, benzi proprii liganzilor, așa cum s-a arătat anterior.

Concluzii

Din studiul spectrelor de vibrație se desprind următoarele:

La toți compușii obținuți cu oxidul tritolilfosfinei ca ligand s-a găsit frecvența de alungire P—O deplasată cu maximum 50 cm^{-1} față de poziția acesteia în oxidul tritolilfosfinei necomplexat, poziție care este bine stabilită în literatură la 1 193 cm^{-1} [9].

O deplasare similară poate fi observată în cazul compușilor obținuți folosind ca ligand sulfura tritolilfosfinei, care prezintă o bandă la 639 cm^{-1} [10]. Valorile exacte ale acestor deplasări sînt redate în tabelul 4.

Aceste deplasări se atribuie slăbirii, în complecși, a legăturilor $p\pi - d\pi$ dintre atomii de oxigen și sulf cu atomul de fosfor. Făcînd o comparație între $\Delta\nu$ pentru cele două tipuri de legături P—O și P—S se observă că deplasarea frecvenței de vibrație în cazul compușilor cu sulf este mai mică. Aceasta s-ar putea explica prin aceea că vibrațiile implicînd atomul de sulf, relativ mai greu, vor fi mai puțin sensibile la coordinare decît cele implicînd atomul de oxigen, care este mai ușor.

Bibliografie

1. Venanzi, L. M., J. Chem. Soc., 1958, p. 719.
2. Browning, M. C., Davies, R.F.B. și Morgan, D. J., J. Chem. Soc., 1961, p. 4816.
3. Coussmaker, C.R.C. și Hutchinson, M. H., J. Chem. Soc., 1961, p. 2705.
4. Michaelis, A., Ann. Chem., 315, 1901, p. 80.
5. Michaelis, A., Ann. Chem., 315, 1901, p. 82.
6. Jaffé, H. H. și Orchin, M., Theory and applications of U.V. Spectroscopy, Wiley, N.Y., 1962, p. 497.
7. Cullen, W. R. și Hochstrasser, R. M., J. Mol. Spectr., 5, 1960. p. 118.
8. Cotton, F. A. și Goodgame, D. M. L., J. Am. Chem. Soc., 82, 1960, p. 5 774.
9. Cotton, F. A., Barnes, R. D. și Bannister, E., J. Chem. Soc. 1960, p. 2199.
10. Nicpon, P. și Meek, D., Chem. Comm., 13, 1966, p. 398.

▲ ▲ ▲

OCTAVIAN IORDACHE

Reactoare biochimice. Cinetica reacţiilor enzimatice

D.C. 577.15

The enzymatic reactions kinetics are studied. An approximate method for the solution of kinetic equations is developed.

Dezvoltarea industriilor de biosinteză a ridicat problema calculului reactoarelor biochimice. Acesta se aseamănă cu cel al reactoarelor chimice, dar există şi diferenţe, dintre care mai importante sînt următoarele:

— ca mărime de calcul pentru reactoarele biochimice se utilizează, în afară de concentraţie, numărul de microorganisme, biomasa totală, cantitatea de substrat etc.;

— viteza procesului biochimic este legată de concentraţia substanţelor participante adeseori prin funcţii mai complicate decît polinoamele întîlnite la reacţiile chimice (de exemplu: fracţii de polinoame, logaritmi etc.);

— datorită numărului relativ mic de particule implicate, procesele biochimice au caracter stochastic;

— în reactoarele biochimice au loc procese specifice de înmulţire, îmbătrînire, mutaţie, migrare, asociere etc. a microorganismelor, ceea ce duce la modele matematice complexe;

— mediul în care se desfăşoară reacţiile biochimice este alcătuit din elemente structurale şi funcţionale cu proprietăţi reologice specifice;

— numeroase reacţii biochimice debutează prin faze latente, înregistrează variaţii periodice ale concentraţiilor de reactanţi şi produşi şi se caracterizează printr-o mare sensibilitate la perturbaţii.

Aspectele prezentate evidenţiază necesitatea unei modelări specifice reactoarelor biochimice.

În această lucrare se studiază cinetica procesului elementar de fermentaţie. Se propune o metodă de soluţionare aproximativă a modelelor cinetice şi se obţin relaţii de calcul simple care se compară cu date practice.

Cinetica procesului de fermentaţie

În fermentatoare are loc prelucrarea unui substrat S cu ajutorul enzimei E cu scopul obţinerii produsului P. Reacţia enzimatică cea mai simplă este [1, 2]:

$$S + E \underset{k_{-1}}{\overset{k_{+1}}{\rightleftarrows}} [ES] \underset{k_{-2}}{\overset{k_{+2}}{\rightleftarrows}} P + E \qquad (1)$$

S-a notat cu $[ES]$ complexul enzimă-substrat format. Sistemul ecuaţiilor cinetice pentru reacţiile (1), unde se neglijează k_{-2} prin comparaţie, este [2]:

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= -k_{+1} S \cdot E + k_{-1} [ES] \\ \frac{dE}{dt} &= -k_{+1} S \cdot E + k_{-1} [ES] + k_{+2} [ES] \\ \frac{d[ES]}{dt} &= k_{+1} S \cdot E - k_{-1} [ES] - k_{+2} [ES] \\ \frac{dP}{dt} &= k_{+2} [ES] \end{aligned} \qquad (2)$$

Se observă că $\frac{d(E + [ES])}{dt} = 0$, de unde rezultă că suma $E + [ES]$ este constantă. Deoarece la momentul iniţial $t = 0$, $E = E_0$, $[ES] = 0$, $P = 0$ rezultă că:

$$E + [ES] = E_0 \qquad (3)$$

Prima şi a treia ecuaţie a sistemului (2) în care se foloseşte (3) devin:

$$\frac{dS}{dt} = -k_{+1} S(E_0 - [ES]) + k_{-1} [ES] \qquad (4)$$

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_{+1} E_0 S - (k_{-1} + k_{+2} + k_{+1} S)[ES] \qquad (5)$$

Sistemul neliniar (4) şi (5) a fost studiat prin diverse metode aproximative. Astfel, Bowen ş.a. [3], Wong [4], Heineken ş.a. [5] au folosit tehnici de perturbare pentru obţinerea de soluţii asimptotice de diverse ordine.

Soluţia Michaelis-Menten

Se notează:

$$x = \frac{[ES]}{E_0}, \quad y = \frac{S}{S_0}, \quad \varepsilon = \frac{E_0}{S_0}, \quad \tau = k_{+1} E_0 t, \quad n = \frac{k_{-1} + k_{+2}}{k_{+2} S_0},$$

$$l = \frac{k_{+2}}{k_{+1} S_0} \qquad (6)$$

Cu aceste notații, ecuațiile (4) și (5) devin:

$$\varepsilon \frac{dx}{d\tau} = y - (y + n)\, x \tag{7}$$

$$\frac{dy}{d\tau} = -y + (y + n - l)\, x \tag{8}$$

iar condiția inițială este $y = 1$, $x = 0$ la $\tau = 0$.

În numeroase cazuri practice se consideră că ε are o valoare foarte mică. De exemplu în [2] se calculează o valoare de ordinul 10^{-4} pe baza datelor din [1].

Dacă se ia $\varepsilon = 0$ în (7) se obține $x = y/(y + n)$ care cu notațiile (6) dă cunoscuta relație Michaelis-Menten [1, 2, 7]:

$$[ES] = \frac{E_0 \cdot S}{K_m + S} \tag{9}$$

unde $K_m = \dfrac{k_{-1} + k_{+2}}{k_{+1}}$ este constanta lui Michaelis.

Dacă se utilizează și (8) se obține prin integrare soluția Michaelis-Menten:

$$l\tau = 1 - y - n \ln y \tag{10}$$

Soluția aproximativă

În sistemul (7) și (8) se face schimbarea de variabile $s = \dfrac{\tau}{\varepsilon}$ și se obține:

$$\frac{dx}{ds} = y - (y + n)\, x \tag{11}$$

$$\frac{dy}{ds} = -\varepsilon y + (y + n - l)\, x \tag{12}$$

cu condițiile inițiale $y = 1$, $x = 0$ la $s = 0$.

Se caută soluții ale sistemului de ecuații (11), (12) de forma:

$$x(s) = x_o(s) + \varepsilon x_1(s) + \cdots + \varepsilon^n x_n(s) + \cdots \tag{13}$$

$$y(s) = y_o(s) + \varepsilon y_1(s) + \cdots + \varepsilon^n y_n(s) + \cdots \tag{14}$$

Dacă se înlocuiesc (13) și (14) în (11) și (12) și se compară puterile succesive ale lui ε, se obține șirul recurent de ecuații:

$$\frac{dx_0}{ds} = y_o - (n + y_0)x_o; \quad \frac{dy_0}{ds} = 0$$

$$\frac{dy_1}{ds} = -y_0 + (n - l)x_0 + x_0 y_0; \tag{15}$$

$$\frac{dx_1}{ds} = y_1 - nx_1 - y_0 x_1 - x_0 y_1$$

ș.a.m.d.

Condițiile inițiale sînt $y_0(0) = 1$, $x_0(0) = 0$, $y_n(0) = x_n(0) = 0$ $n = 1,2\cdots$ obținute din (13) și (14).

Soluțiile ecuațiilor (15) sînt:

$$v_0(s) = 1;\ x_0(s) = (1 + n)^{-1}\{1 - \exp[-(1 + n)s]\}$$

$$y_1(s) = -(1 + n)^{-1} ls -$$

$$-(1 + n)^{-2}(1 + n - l)\{1 - \exp[-(1 + n)s]\}$$

$$x_1(s) = (1 + n)^{-3} lns - \tag{16}$$

$$-(1 + n)^{-4} n(1 + n - 2l) - (1 + n)^{-4}\cdot(1 + n - l).$$

$$\exp[-2(1 + n)s] + (1 + n)^{-4}[-0,5(1 + n)^2 s^2 +$$

$$+ (1 + n)(1 + n - l)(n - 1)s + (1 + 2n - l - 2nl + n^2)]$$

$$\exp[-(1 + n)s]$$

Ecuațiile (15) permit calculul valorilor lui x_n și y_n pe baza celor obținute pentru x_{n-1}, y_{n-1}.

Dacă se dezvoltă în serie de puteri logaritmul din ecuația Michaelis-Menten (10) și se reține primul termen rezultă:

$$y = 1 - \frac{l\tau}{n + 1} \tag{17}$$

care cu notațiile (6) devine:

$$S = S_0\left[1 - \frac{(k_{+2})^2 E_0\, t}{k_{-1} + k_{+2} + k_{+2} S_0}\right] \tag{18}$$

Aproximația de ordinul întîi după (14) este $y(s) = y_0(s) + \varepsilon y_1(s)$ adică, ținînd cont de (16):

$$y = 1 - \frac{l\tau}{n + 1} - \frac{(1 + n - l)\,\varepsilon}{(1 + n)^2}\left\{1 - \exp\left[-(1 + n)\frac{\tau}{\varepsilon}\right]\right\} \tag{19}$$

Se observă că pentru valori suficient de mici ale lui ε ultimul termen din expresia (19) se poate neglija și se obține din nou relația (17).

Comparație cu experiența

Se consideră exemplul hidrolizei etilesterului de benzoil L-arginină în prezența tripsinei [5, 6]. Se alege concentrația inițială $S_0 = K_m$ [5] și temperatura de lucru astfel încît din valorile constantelor de viteză să rezulte $n = 1$ și $l = 0,375$. Se alege pentru început valoarea $\varepsilon = 0,1$. În cazul particular considerat, soluția Michaelis-Menten dată de (10) este:

$$0,375\tau = 1 - y - \ln y \tag{20}$$

aproximația de ordinul întîi dată de (19) este:

$$y = 1 - 0,1875\,\tau - 0,0406\,[1 - \exp(-20\,\tau)] \tag{21}$$

iar formula aproximativă (17) este:

$$y = 1 - 0,1875\,\tau \tag{22}$$

Cu notațiile (6) relația (22) devine:

$$S = S_0(1 - 0,1875\, k_{+1} E_0 t) \tag{23}$$

În cazul în care $\varepsilon = 1$, aproximația de ordinul întîi devine:

$$y = 1 - 0,1875\,\tau - 0,406\,[1 - \exp(-2\tau)] \tag{24}$$

Soluția Michaelis-Menten rămîne neschimbată, deoarece nu depinde de ε.

În figurile 1 și 2 sînt reprezentate dependențele concentrației substratului de timp pentru $\varepsilon = 0,1$ și, respectiv, $\varepsilon = 1$.

Se pot face următoarele observații:

— pentru valori mici ale lui ε soluția Michaelis-Menten concordă bine cu aproximația de ordinul întîi;

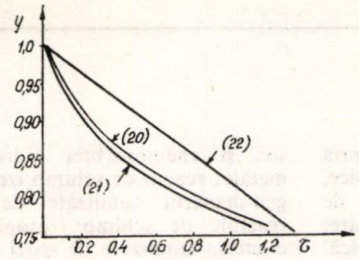


Fig. 1

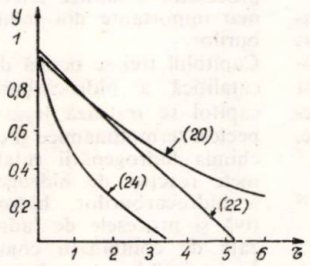


Fig. 2

— relaţia aproximativă (22) concordă cu soluţia Michaelis-Menten şi cu aproximaţia de ordinul întîi doar la valori mici ale lui $\tau = k_{+1}E_0t$;

— pentru valori mici ale lui ε, o bună concordanţă oferă şi relaţia aproximativă (22).

Concluzii

În lucrare sînt obţinute unele relaţii aproximative pentru caracterizarea cineticii proceselor de fermentaţie. Convergenţa acestor relaţii la valori mici ale raportului dintre cantitatea iniţială de enzimă şi de substrat recomandă folosirea în proiectare a relaţiei simplificate (18).

Notaţii

S — concentraţia substratului
E — concentraţia enzimei
P — concentraţia produsului
$[ES]$ — concentraţia complexului enzimă-ferment
t — timpul
k_i — constante cinetice
E_o — concentraţia iniţială de enzimă
S_o — concentraţia iniţială de substrat
K_m — constanta lui Michaelis
x — concentraţia adimensională de complex
y — concentraţia adimensională de substrat
ε — raportul enzimă/substrat la momentul iniţial
τ, l, n — notaţii (6)

Bibliografie

1. Iakovlev, V. A. Kinetika fermentationovo kataliza, Nauka, Moskva, 1965.
2. Romanovski, Iu. M., Stepanova, N. V., Cernavski, D.S., Matematiceskoe modelirovanie v biofizike, Nauka, Moskva, 1975.
3. Bowen, J. R., Acrivos, A., Oppenheim, A. K. Chem. Eng. Sci, **18**, 1963, p. 177.
4. Wang, J.T-F. J.A.C.S. **87**, 1965, p. 1788.
5. Heineken, F. G., Truchiya, H. M., Aris, R., Math. Biosc nr. 1, 1967, p. 95.
6. Discon, M., Webb, E. C., The enzymes. Academic Press, New-York 1964.
7. Aiba, S., Humphey, A.E., Millis, N F., Biochemical Engineering Acad. Press., New York, 1965.

* * *

recenzie

I. N. ŞOKIN, S. A. KRASENNIKOV: **Tehnologia sodei** (în limba rusă) Ed. Himiia, Moscova 1975, 288 pag.

Această carte este alcătuită pe schema, devenită clasică a monografiilor referitoare la fabricaţia sodei calcinate prin metoda amoniacală, scrise de: Te — Pan-Go (1948), Petcu — Dumitriu (1960), Rant (1968), Benkovskii — Kruglii-Sekovanov (1972) şi anume cuprinde o descriere a fazelor procesului şi a utilajelor respective în sensul fluxului tehnologic. În afară de fabricaţia propriu-zisă a Na_2CO_3 (10 capitole, pag. 1—179), în a doua parte a cărţii se tratează despre fabricaţia bicarbonatului de sodiu pur (un capitol pag. 180—202) iar în ultima (2 capitole, pag. 203—274) despre fabricaţia hidroxidului de sodiu din sodă pe cale chimică. Publicarea acestei noi monografii pe tema unei tehnologii mature şi cu dezvoltare lentă se justifică prin: prezentarea deosebit de clară şi intuitivă a bazelor fizico-chimice a proceselor astfel încît se realizează fundamentarea elementelor de „know-how" ale fabricaţiei; descrierea actualizată a elementelor de progres tehnic, a problemelor de viitor şi a tendinţelor de dezvoltare în industria sodei calcinate. În acest sens, în cadrul fiecărui capitol se prezintă principiile reglării automate inclusiv conducerea prin calculator a proceselor şi se prezintă avantajele tehnico-economice care pot fi realizate pe această cale.

În capitolul dedicat perfecţionărilor recente ale tehnologiei sînt prezentate informaţii cu privire la posibilităţile de intensificare a proceselor de absorbţie, carbonatare, calcinare şi principiile realizării utilajelor de mare productivitate. Se prezintă date cu privire la utilizarea materialelor de construcţie noi: oţelurile inoxidabile, metalele neferoase, masele plastice în industria sodei.

În legătură cu diminuarea poluării datorită leşiei finale cu conţinut de clorură de calciu şi clorură de sodiu, sînt prezentate atît soluţiile „pasive" bazate pe depozitarea subterană a reziduurilor, valorificarea parţială a $CaCl_2$ şi / sau recircularea NaCl şi cele „active" prin care se modifică radical procesul tehnologic în sensul evitării formării acestor reziduuri (fabricarea Na_2CO_3 şi NH_4Cl, fabricarea Na_2CO_3 şi Cl_2).

Se discută şi posibilitatea utilizării unor materii prime diferite de sare pentru fabricaţia Na_2CO_3: nefelinele şi soda nativă.

Partea destinată fabricaţiei bicarbonatului pur, precum şi capitolul referitor la fabricaţia hidroxidului de sodiu prin caustificare se ridică de asemenea la nivelul capitolelor anterioare.

În ultimul capitol este descrisă amănunţit fabricaţia sodei prin metoda cu ferită, un proces interesant dar fără şanse de aplicare la noi în ţară.

Este remarcabilă atenţia pe care o acordă autorii problemelor de protecţia muncii care sînt prezentate pentru fiecare fază tehnologică.

Deşi din cele 86 de trimiteri bibliografice numai 17 sînt datate după 1970, totuşi prin prezentarea unor realizări tehnice de ultimă oră şi prin modul ingenios de îmbinare a datelor teoretice cu informaţiile referitoare la practica fabricaţiei, cartea este deosebit de utilă pentru personalul cu pregătire superioară din domeniul sodei calcinate.

PETRU GLÜCK

recenzii

I. G. MURGULESCU: **Introducere în chimia fizică.** vol. I. **Atomi. Molecule. Legătură chimică.** Ed. Academiei Republicii Socialiste România, Bucureşti, 1976, 560 pag.

Concepută ca o lucrare care se va desfăşura pe parcursul a mai multor volume, „Introducere în chimia fizică" a acad. prof. I. G. Murgulescu, reprezintă o fereastră spre chimia fizică, spre cunoştinţele esenţiale şi necesare pentru netezirea drumului spre tratate, lucrări şi reviste de specialitate, necesare perfecţionării activităţii profesionale.

Lucrarea este concepută în trei volume, subîmpărţite în şase părţi. Vol. I cuprinde: atomi, molecule, legătura chimică; structura şi proprietăţile moleculelor; nucleul atomic, reacţii nucleare, particule elementare. În vol. II se prezintă teoria moleculară a stărilor materiei (gaze, solide, lichide şi soluţii) şi cinetica chimică-cataliză. Volumul III se referă la termodinamica chimică.

Volumele respective reprezintă o formă ceva mai dezvoltată a cursului de chimie fizică pe care autorul l-a predat studenţilor şi pe care l-a îmbunătăţit în mod constant cu cele mai noi realizări din domeniu.

Desfăşurată pe parcursul a cinci secţiuni, care includ 25 de capitole şi 17 anexe, cartea conţine şi numeroase indicaţii bibliografice pentru aprofundarea materialului. În tratarea materialului respectiv, autorul a urmat dezvoltarea istorică, care oglindeşte în modul cel mai fidel, însăşi desfăşurarea logică a cunoaşterii.

Prima secţiune a cărţii cuprinde începuturile teoriei atomice şi dezvoltarea sa în secolul al XVIII-lea, precum şi teoria atomică clasică.

Secţiunea a 2-a se referă la descoperirea şi caracterizarea electronului, razele pozitive sau canal şi separarea izotopilor. Secţiunea 3-a cuprinde bazele experimentale şi teoretice ale modelelor atomice moderne, primele modele atomice (Bohr), modelul vectorial, teoria clasificării periodice a elementelor după Mendeleev, teoria spectrelor de raze Roentgen şi primele teorii electronice ale legăturii chimice.

Secţiunea 4-a cuprinzind teoria atomică în lumina mecanicii cuantice moderne, se referă la bazele teoretice şi experimentale ale mecanicii cuantice, tratarea cuanto-mecanică a unor sisteme simple, teoria atomilor hidrogenoizi, metode de aproximaţie în mecanica cuantică, aplicaţii ale metodei perturbaţiilor staţionare şi metodei variaţionale, spinul electronic în mecanica cuantică (consecinţe) şi emisia şi absorbţia luminii, reguli de selecţie.

Ultima secţiune a 5-a, cuprinde teoria cuanto-mecanică a legăturii chimice, privind metoda (teoria) legăturii de valenţă, metoda orbitalelor moleculare, legătura coordinativă şi legătura metalică. Materialul este expus într-un mod sistematic pentru a face lucrarea cît mai accesibilă. „Introducerea în chimie fizică" este o lucrare care se adresează chimiştilor şi inginerilor chimişti, fizicienilor, metalurgiştilor, geochimiştilor, biochimiştilor, cercetătorilor şi doctoranzilor din diferite domenii de activitate, cadrelor de specialişti de înaltă calificare, precum şi studenţilor.

D. I. MARCHIDAN

ALEXE POPESCU şi EMILIAN ANGELESCU: **Procese catalitice în chimia hidrocarburilor.** Ed. didactică şi pedagogică, 1976, 330 pag.

Lucrarea regretatului prof. dr. Alexe Popescu, fost membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România şi a conf. dr. Emilian Angelescu este prima de acest gen, care se editează în ţara noastră. Este un merit al autorilor, care au reuşit să selecteze dintr-o vastă bibliografie referitoare la catalizatori şi procesele catalitice acele date ce fac obiectul capitolelor tratate în lucrare. Cataliza şi procesele catalitice au luat o mare dezvoltare, în deosebi, după cel de-al doilea război mondial, odată cu apariţia metodelor avansate de chimizare a hidrocarburilor, a obţinerii combustibililor ameliorati, pentru motoare auto şi aviaţie, a firelor şi fibrelor sintetice, a materialelor plastice, a îngrăşămintelor etc.

În ţara noastră petrochimia este ramura cea mai dinamică a industriei chimice, care de la cincinal la cincinal a cunoscut şi cunoaşte o dezvoltare impetuoasă, fiind o furnizoare de materii prime pentru celelalte sectoare ale industriei chimice sau alte ramuri ale economiei naţionale.

Lucrarea „Procese catalitice în chimia hidrocarburilor" este împărţită în nouă capitole, dintre care două teoretice. În primul capitol, autorii fac unele consideraţii asupra interacţiunii reactant-catalizator explicîndu-se formarea complecşilor intermediari pe suprafeţele catalizatorilor solizi, catalizatorii şi modificarea catalizatorilor sub influenţa reactanţilor. În cel de-al doilea capitol se discută conversia catalitică a hidrogenului şi reacţiile de schimb izotopic hidrogen-deuteriu cu subcapitole referitoare la conversia magnetică, conversia şi schimbul izotopic; cinetica conversiei şi chemosorbţia hidrogenului pe metale; reacţii de schimb izotopic hidrogen-deuteriu catalizate de metale şi reacţiile de schimb izotopic hidrogen-deuteriu catalizate de oxizi semiconductori sau acizi solizi.

Următoarele şapte capitole sînt dedicate proceselor catalitice selectate dintre cele mai importante din industria hidrocarburilor.

Capitolul trei se ocupă de hidrogenarea catalitică a hidrocarburilor. În acest capitol se tratează legătura C—H, aspectele termodinamice şi cinetice, stereochimia hidrogenării catalitice, mecanismele reacţiei de hidrogenare catalitică a hidrocarburilor, hidrogenarea selectivă şi procesele de hidrogenare catalizate de combinaţii complexe solubile. În capitolul patru sînt prezentate procesele de dehidrogenare catalitică a hidrocarburilor, ca: alcanii, alchenele, alchilaromatele, cicloalcanii, dehidrociclizarea, reformarea catalitică, dehidrociclodimerizarea alchenelor, hidrogenoliza şi reacţiile cu transfer de hidrogen. Cracarea catalitică este descrisă în capitolul cinci al lucrării, unde sînt tratate formarea şi ruperea legăturii C—C şi cinetica procesului. În continuare se dau date în legătură cu cracarea alcanilor, a alchenelor, cicloalcanilor şi hidrocarburilor aromatice.

Un proces catalitic important, izomerizarea catalitică a hidrocarburilor este tratat în capitolul şase. Sînt descrise fenomenele de izomerizare catalitică ale alchenelor, alchinelor şi dienelor, ale alcanilor şi hidrocarburilor aromatice. În capitolul şapte se prezintă alchilarea catalitică a hidrocarburilor aromatice şi a alcanilor.

Polimerizarea catalitică a hidrocarburilor constituie subiectul capitolului opt. În acest capitol sînt descrise polimerizările cationică-anionică şi stereospecifice cu catalizatori complecşi organo-metalici. Oxidarea catalitică a hidrocarburilor, face obiectul capitolului nouă unde se insistă asupra oxidării alcanilor, alchenelor şi aromaticelor. La sfîrşitul fiecărui capitol se dă bibliografia pînă în anul 1975 din lucrările publicate în ţară, cît şi peste hotare.

Lucrarea este destinată studenţilor de la facultăţile de chimie, care se specializează în cataliză, studenţilor de la Institutul de petrol şi gaze, şi este de asemenea, utilă prin analiza teoretică şi aplicaţiile practice a proceselor catalitice din vastul domeniu al petrochimiei specialiştilor din cercetare, proiectare şi exploatare din acest sector, cît şi altor specialişti.

C. COCIAŞU

LEONARD BADEA

Modelarea bilanțului de materiale al unui sistem complex cu scop multiplu

D.C. 66.012.4

A multipurpose complex system is considered, in the general case, a system accomplishing the purposes of several single-purpose complex systems, and is constituted of multipurpose and singlepurpose stages (subsystems). The paper deals with the description of a method for the modelling of the material balance of a multipurpose complex system. The method mainly consists of: determination of the material balance of each singlepurpose system, according to a model previously developed and determination of the volumetric capacity of the main multipurpose stage and its operation periods, by solving a set of n equations with n unknowns. An example of application to a multipurpose complex system for the manufacturing of three products, is presented.

Sistemul complex cu scop multiplu corespunde, în general, schemei tehnologice pentru realizarea consecutivă a mai multor procese.

Uneori, în mod exagerat, schemele tehnologice cu scop multiplu sînt denumite „scheme universale". În realitate, numărul de procese realizate în instalațiile respective și numărul de utilaje care corespund fiecare mai multor procese tehnologice sînt limitate în funcție de natura operațiilor și de capacitatea și tipul utilajelor care pot fi combinate.

Instalațiile cu scop multiplu sînt frecvent utilizate în industriile de medicamente, produse cosmetice, lacuri, vopsele, coloranți, materiale foto-sensibile și în general în industria chimică de sinteză a produselor de mic tonaj.

Operațiile cu scop multiplu se referă, în majoritatea cazurilor la reacții ale materiilor prime, la purificări și condiționări ale produselor intermediare și finite și la depozitări ale materiilor prime, produselor intermediare și produselor finite.

Datorită faptului că unele utilaje ale instalației cu scop multiplu sînt dimensionate pentru realizarea consecutivă a mai multor procese, capacitățile acestora sînt mai mari decît în cazul instalațiilor cu scop individual respectiv, rezultînd valori mai reduse ale investiției specifice și ale costurilor de fabricație.

Este cunoscută variația valorii investiției (care include costul utilajului, conductelor, izolațiilor, aparatelor de măsură și control și fundației) cu capacitatea utilajului:

$$\frac{\text{Investiție A}}{\text{Investiție B}} = \left(\frac{\text{Capacitate A}}{\text{Capacitate B}}\right)^{a}$$

unde $a < 0{,}6$ pentru utilaje chimice de dimensiuni mici [1].

Se consideră sistem complex cu scop multiplu un sistem complex cu ajutorul căruia se realizează scopurile mai multor sisteme complexe cu scop individual.

Atunci cînd scopul sistemului cu scop individual este obținerea unor produse, se definește scopul după produsul principal respectiv.

În cazul general, sistemul cu scop multiplu este constituit din stadii (subsisteme) cu scop multiplu și stadii cu scop individual.

Stadiul cu scop multiplu realizează scopurile mai multor stadii ale sistemelor cu scop individual.

Bilanțul de materiale al sistemului cu scop multiplu este constituit din bilanțurile de materiale ale fiecărui sistem cu scop individual.

Capacitatea stadiului cu scop multiplu este totdeauna mai mică decît suma capacităților stadiilor cu scop individual componente. Ea corespunde capacității volumice a stadiului cu scop individual care are valoarea cea mai mare.

Modelarea matematică a bilanțului de materiale al unui sistem complex cu scop multiplu constă în:

— constituirea sistemului complex cu scop multiplu, respectiv a stadiilor cu scop multiplu;

— determinarea bilanțului de materiale al fiecărui sistem complex cu scop individual;

— determinarea capacității volumice a stadiului cu scop multiplu principal (determinant) și a duratei de funcționare a acestuia;

— determinarea capacității volumice a celorlalte stadii cu scop multiplu secundare și cu scop individual.

Constituirea sistemului complex cu scop multiplu, respectiv a stadiilor cu scop multiplu, se face pe baza analizei posibilităților funcționale și constructive ale stadiilor.

Determinarea bilanțului de materiale al fiecărui sistem complex cu scop individual se face, atunci cînd se cunosc performanțele stadiilor și ecuațiile respective sînt liniare, cu ajutorul unui model matematic descris anterior [2, 3].

Capacitatea volumică a stadiului cu scop multiplu principal j (volumul total al componenților i care alimentează stadiul) (m³/zi sau m³/h) aparținînd sistemului complex cu scop multiplu 1,2,...,n, care corespunde unor procese cu funcționare continuă, se exprimă prin sistemul de ecuații:

$$\sum_i v'_{i(j)} = \frac{\sum_i v_i(j^{(1)})}{t_j^{(1)}} = \frac{\sum_i v_i(j^{(2)})}{t_j^{(2)}} \qquad (1.1)$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots \qquad \cdots\cdots$$

$$= \frac{\sum_i v_i(j^{(n)})}{t_j^{(n)}} \qquad (1.n-1)$$

$$t_j^{(1)} + t_j^{(2)} + \ldots + t_j^{(n)} = t_j \qquad (1.n)$$

$$i = A, B, \ldots, W;\ j^{(1)}, j^{(2)}, \ldots, j^{(n)} = 1, 2 \ldots, m$$

unde:

$\sum_i v_i(j^{(p)})$ este capacitatea volumică a stadiului $j^{(p)}$ aparținînd sistemului complex cu scop individual $p(p = 1,2,...,n)$ și al cărui scop se realizează de către stadiul cu scop multiplu j (m³/an sau 1/an);

$t_j^{(p)}$ — durata anuală de funcționare a stadiului $j^{(p)}$ (zile/an sau h/an);

t_j — durata totală anuală de funcționare a stadiului cu scop multiplu j (zile/an sau h/an).

Dacă sistemul corespunde unor procese discontinue capacitatea volumică a unei șarje a stadiului cu scop multiplu principal j (m³/șarjă sau 1/șarjă) se exprimă, în mod similar, prin sistemul de ecuații:

$$\sum_i v''_{i(j)} = \frac{\sum_i v_i(j^{(1)})}{t_j^{(1)}} s_j^{(1)} = \frac{\sum_i v_i(j^{(2)})}{t_j^{(2)}} s_j^{(2)} \qquad (2.1)$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots \qquad \cdots\cdots$$

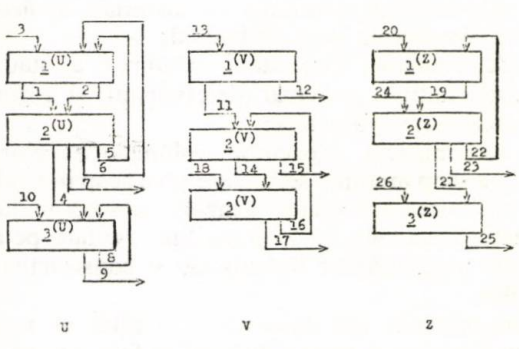


Fig. 1. Sisteme complexe cu scopuri individuale: U, V, Z — scop; $1^{(U)}$—$3^{(U)}$, $1^{(V)}$—$3^{(V)}$, $1^{(Z)}$—$3^{(Z)}$—stadiu cu scop individual; 1—26—flux de materiale.

$$= \frac{\sum_i v_i(j^{(n)})}{t_j^{(n)}} s_j^{(n)} \qquad (2.n-1)$$

$$t_j^{(1)} + t_j^{(2)} + \ldots + t_j^{(n)} = t_j \qquad (2.n)$$

$$i = A, B, \ldots, W;\ j^{(1)}, j^{(2)}, \ldots, j^{(n)} = 1, 2, \ldots, m$$

$s_j(p)$ este durata unei șarje a stadiului $j^{(p)}$ (zile/șarjă sau h/șarjă).

Ecuațiile $(1 \cdot 1) - (1 \cdot n-1)$, respectiv $(2 \cdot 1) - (2 \cdot n-1)$ reprezintă condiția egalității capacității volumice a stadiilor cu scop individual $j^{(p)}$ care compun stadiul cu scop multiplu j, condiție necesară pentru funcționarea acestuia.

Necunoscutele sistemelor de n ecuații cu n necunoscute $(1 \cdot 1) - (1 \cdot n)$, respectiv $(2 \cdot 1) - (2 \cdot n)$ sînt variabilele $t_j(1)$, $t_j(2)$, ..., $t_j(n)$.

Capacitățile celorlalte stadii se determină pe baza unor durate anuale de funcționare a stadiilor alese. În general, se consideră că toate stadiile care realizează un același scop au aceeași durată de funcționare deoarece în acest caz se evită stocări suplimentare ale produselor intermediare și materiilor prime. În consecință se alege pentru toate stadiile cu scop individual care compun stadiile cu scop multiplu secundare sau sînt independente, durate de funcționare corespunzătoare stadiului cu scop multiplu principal.

Capacitatea volumică a stadiului cu scop multiplu secundar se alege, în vederea asigurării funcționării stadiului, egală cu valoarea cea mai mare a stadiului cu scop individual component.

Metoda prezentată în această lucrare permite calculul bilanțului de materiale al unui sistem complex cu scop multiplu atunci cînd sînt cunoscute performanțele și posibilitățile de combinare a stadiilor sistemelor cu scop individual. Ea poate fi aplicată la calculul rapid al bilanțului de materiale al instalațiilor chimice cu scop multiplu.

Exemplu

Se consideră sistemele complexe cu scop individual U,V,Z corespunzătoare proceselor tehnologice pentru realizarea produselor principale respective U,V,Z (fig. 1).

După analiza posibilităților funcționale și constructive ale stadiilor (care corespund operațiilor principale de fabricație) a rezultat sistemul complex cu scop multiplu U,V,Z (fig. 2).

Acesta este format din cinci stadii dintre care două stadii, respectiv $1^{(U)}$, $1^{(V)}$, $1^{(Z)}$ și $2^{(U)}$, $3^{(V)}$, $2^{(Z)}$ sînt stadii cu scop multiplu. Stadiul $1^{(U)}$, $1^{(V)}$, $1^{(Z)}$ reprezintă sinteza produselor principale și se consideră stadiul cu scop multiplu principal.

Capacitățile volumice ale stadiilor cu scop individual U,V,Z, calculate cu ajutorul modelului matematic pentru determinarea bilanțului de materiale al unui sistem complex, menționat anterior și duratele unei șarje, stabilite experimental, sînt indicate în tabelul 1.

Durata totală anuală de funcționare a stadiului cu scop multiplu principal este 7 200 h/an.

Se cere să se determine capacitatea volumică a unei șarje a stadiilor sistemului complex cu scop multiplu.

Tabelul 1

Stadiul $j(p)$ $p = U,V,Z$	Capacitatea volumică $\sum_i v_{i(j(p))}$ m³/an	Durata unei şarje $s_j(p)$ h/şarjă
$1^{(U)}$	289,06	10
$1^{(V)}$	396,82	15
$1^{(Z)}$	40,20	30
$2^{(U)}$	256,52	4
$3^{(V)}$	720,57	3
$2^{(Z)}$	212,56	5
$3^{(U)}$	299,94	8
$2^{(V)}$	1561,53	4
$3^{(Z)}$	205,91	10

În conformitate cu sistemul de ecuaţii (2.1) — (2.*n*) rezultă pentru stadiul cu scop multiplu $1^{(U)}$, $1^{(V)}$, $1^{(Z)}$:

$$\frac{289{,}06 \cdot 10}{x_U} = \frac{396{,}82 \cdot 15}{x_V}$$

$$\frac{289{,}06 \cdot 10}{x_U} = \frac{40{,}20 \cdot 30}{x_Z}$$

$$x_U + x_V + x_Z = 7\,200$$

unde:

$$x_U = t_1(U),\ x_V = t_1(V),\ x_Z = t_1(Z)$$

Prin rezolvarea sistemului de ecuaţii au rezultat următoarele valori:

$$t_1(U) = 2071{,}1 \text{ h/an}$$
$$t_1(V) = 4264{,}8 \text{ h/an}$$
$$t_1(Z) = 864{,}1 \text{ h/an}$$

$$t_1(U) + t_1(V) + t_1(Z) = 7\,200{,}0 \text{ h/an}$$

Capacitatea volumică a unei şarje a stadiului cu scop multiplu $1^{(U)}$, $1^{(V)}$, $1^{(Z)}$ este prin urmare:

$$\sum_i v_i''\left(1^{(U)}, 1^{(V)}, 1^{(Z)}\right) = \frac{289{,}06}{2071{,}1} \cdot 10 = 1{,}396 \text{ m}^3/\text{şarjă}$$

$$= \frac{396{,}82}{4264{,}8} \cdot 15 = 1{,}396 \text{ m}^3/\text{şarjă}$$

$$= \frac{40{,}20}{864{,}1} \cdot 30 = 1{,}396 \text{ m}^3/\text{şarjă}$$

Capacitatea volumică a unei şarje a celorlalte stadii se determină considerînd că durata anuală de funcţionare a stadiului aparţinînd sistemului cu scop individual este aceeaşi pentru toate stadiile sistemului respectiv:

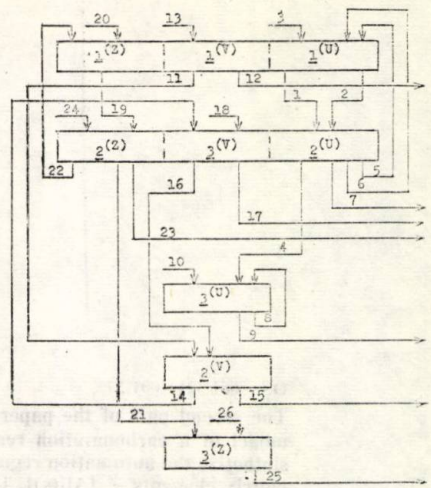


Fig. 2. Sistem complex cu scop multiplu *U*, *V*, *Z*: $1^{(U)}$—$3^{(U)}$, $1^{(V)}$—$3^{(V)}$, $1^{(Z)}$—$3^{(Z)}$—stadiu cu scop individual 1—26—flux de materiale.

$$t_1(U) = t_2(U) = t_3(U) = 2071{,}1 \text{ h/an}$$
$$t_1(V) = t_2(V) = t_3(V) = 4264{,}8 \text{ h/an}$$
$$t_1(Z) = t_2(Z) = t_3(Z) = 864{,}1 \text{ h/an}$$

Procedînd în acest mod, se obţine:

$$\frac{\sum_i v_i\left(2^{(U)}\right)}{t_2(U)} s_2(U) = \frac{256{,}52}{2071{,}1} \cdot 4 = 0{,}495 \text{ m}^3/\text{şarjă}$$

$$\frac{\sum_i v_i\left(3^{(V)}\right)}{t_3(V)} s_3(V) = \frac{720{,}57}{4264{,}8} \cdot 3 = 0{,}507 \text{ m}^3/\text{şarjă}$$

$$\frac{\sum_i v_i\left(2^{(Z)}\right)}{t_2(Z)} s_2(Z) = \frac{212{,}56}{864{,}1} \cdot 5 = 1{,}230 \text{ m}^3/\text{şarjă}$$

Se alege:

$$\sum_i v_i''\left(2^{(U)}, 3^{(V)}, 2^{(Z)}\right) = 1{,}230 \text{ m}^3/\text{şarjă}$$

$$\frac{\sum_i v_i\left(3^{(U)}\right)}{t_3(U)} s_3(U) = \frac{299{,}94}{2071{,}1} \cdot 8 = 1{,}159 \text{ m}^3/\text{şarjă}$$

$$\frac{\sum_i v_i\left(2^{(V)}\right)}{t_2(V)} s_2(V) = \frac{1561{,}53}{4264{,}8} \cdot 4 = 1{,}465 \text{ m}^3/\text{şarjă}$$

$$\frac{\sum_i v_i\left(3^{(Z)}\right)}{t_3(Z)} s_3(Z) = \frac{205{,}91}{864{,}1} \cdot 10 = 2{,}383 \text{ m}^3/\text{şarjă}$$

Bibliografie

1. Hudig, J. Chem. Eng. Progr., 63, 1967, p. 79.
2. Badea, L. Rev. Roumaine Chim., 20, 1975, p. 1001.
3. Badea, L. Rev. Chim., 26, 1975, p. 384.

▲ ▲ ▲

VALENTIN GHEORGHIU

Determinarea modelului matematic al reactorului de carbonatare din liniile de sodă amoniacală, în vederea automatizării. II *

D.C. 661.321 : 001.57

The second part of the paperwork entiteld "The determination of the mathematical model of a carbonatation reactor from the ammoniacal soda lines with a view to sinthetize the automation regulation systems of these" deals with the transfer function matrix elements — [Ajj(s)], [Bjj(s)], [Ckj(s)] —, determination of the carbonatation reactor working in a soda ash palnt. In article is farther presented the mathematical treatment of the experimental data and some practical consideration about the steps respons method in this specific case.

3. Determinarea elementelor matricelor $[A_{jj}\ (s)]$, $[B_{jj}\ (s)]$, $[C_{kj}\ (s)]$ ale modelului matematic al reactorului de carbonatare [12—16].

Literatura de specialitate, recentă, tratează diversele căi şi metode de determinare a modelelor matematice pentru diferite clase de procese şi obiecte supuse reglării automate.

În cele ce urmează însă, nu se va face o descriere a acestor metode şi căi şi nici a clasificărilor de detaliu ale acestei vaste probleme interdisciplinare.

Se menţionează totuşi că determinarea modelelor matematice ale oricăror procese se poate face, în general, pe mai multe căi, dintre care se citează: pur analitice; experimentală cu prelucrări grafoanalitice; experimentală şi analitică.

Experienţa a dovedit că metodele experimentale combinate cu cele analitice, efectuate succesiv în mai multe cicluri, conduc în urma intervenţiilor corective repetate, la obţinerea modelului cel mai probabil al procesului modelat, din clasa de procese din care acesta face parte.

În prezent este în general acceptat că metoda analitică de determinare a modelului matematic, este de cele mai multe ori de natură să conducă chiar şi după multe aproximări simplificatoare la relaţii extrem de complicate, acestea fiind de cele mai multe ori fără o utilitate practică şi aceasta cu atît mai mult în cazul proceselor complexe — multivariabile.

Din această cauză efectuarea unor determinări experimentale a căror rezultate să conducă direct la deducerea modelului matematic este preferabilă.

În acest caz determinările experimentale trebuie să fie astfel realizate încît să furnizeze rezultate utile precise şi uşor de interpretat. Acest lucru este posibil numai în cazul în care se cunoaşte structura fizică a sistemului (procesului), fizica proceselor care au loc în sistem, date care în general se obţin printr-o analiză a bazelor teoretice ale sistemului considerat.

Aşa se explică, că în ultima vreme metodele experimentale de determinare a modelelor matematice combinte cu analize teoretice au fost extinse mult.

Dintre principalele metode experimentale se citează:

— metode cu semnale de probă deterministice;

— metode cu semnale de probă aleatorii, pseudoaleatorii sau din funcţionarea normală prin analiza statistică a proceselor.

— metode folosind modelele ajustabile.

În practica industrială şi de cercetare în prezent este acceptat din ce în ce mai mult faptul că metodele deterministice utilizînd semnale de probă sînt avantajoase deoarece cu un volum mic de calcule grafoanalitice, se obţin informaţii complete privind atît caracteristicile statice, cît şi cele dinamice ale sistemului supus testării-cercetării.

Aceste metode sînt preferate deşi se cunoaşte că gradul de precizie nu este foarte ridicat, prin însăşi natura metodei grafoanalitice, iar pe de altă parte datorită faptului că în condiţii reale de funcţionare, sistemele supuse cercetării sînt permanent sub influenţa unor mărimi perturbatoare aleatoare, interne sau externe, care nu pot fi separate de semnalele utile măsurate.

Pentru eliminarea acestor neajunsuri şi pentru obţinerea unei precizii acceptabile se impun unele măsuri importante dintre care se menţionează următoarele:

— Amplitudinea semnalului de probă să fie suficient de mare astfel ca raportul semnal util/zgomot aleator să fie cît mai mare.

— Numărul de testări să fie cît mai mare iar mediera rezultatelor să conducă la valori care să filtreze zgomotele.

Aceste măsuri trebuie aplicate cu mare grijă deoarece un semnal de probă prea mare, poate împinge procesul în domeniul neliniarităţilor, după cum, un număr prea mare de încercări făcute pe o perioadă mare de timp, poate introduce erori în rezultate ca urmare a unor derive ale parametrilor consideraţi constanţi în ipotezele de calcul admise.

* Continuare a lucrării apărute în Rev. Chim., 28, nr. 2, 1977, p. 155.

— Echipamentul de înregistrare a datelor experimentale trebuie să fie cît mai precis, funcție și de natura procesului, iar viteza de înregistrare a diagramelor aleasă corespunzător cu vitezele fenomenelor care trebuie fixate pe acestea, în vederea unei citiri și interpretări clare.

Procesul care urmează să fie cercetat în vederea modelării sale matematice, trebuie să fie riguros pregătit din punct de vedere tehnologic, iar personalul de operare instruit în mod corespunzător.

La specificul industriei chimice în general, și în industria sodei calcinate amoniacale în special, caracterizate prin procese lente, de mare inerție, este recomandabil ca prelevarea datelor experimentate să aibă loc în jumătatea a doua a schimbului II respectiv schimbul III adică în cursul serii sau al nopții. Experiența a arătat că atît sursele de perturbații naturale, cît și cele create de manevrări au o pondere mult redusă în perioadele recomandate.

În ceea ce privește metodele de prelucrare a datelor prelevate experimental, acestea vor fi alese în funcție de natura și viteza de răspuns a procesului, de gradul de precizie urmărit, precum și de mijloacele materiale de analiză și de calcul de care dispune cercetătorul.

În ceea ce privește prelucrarea datelor experimentale există mai multe posibilități dintre care se citează:

— Metoda grafoanalitică directă, care permite stabilirea unor legături între elementele geometrice ale funcțiilor de răspuns ale sistemului, de obicei ale funcției indiciale și /sau pondere, și unele mărimi caracteristice ale ecuațiilor integro-diferențiale de descriere analitică a acestora.

— Metoda grafoanalitică simplificată — Strejc, sau Strejc îmbunătățită — care constă în introducerea unui concept nou în acest domeniu, prin faptul că admite existența unui proces descris de o ecuație integrodiferențială de ordin „n", cu n, întreg sau fracționar, pornind de la parametrii *Tu, Ta* citiți pe curba de răspuns a sistemului fig. 4 ceea ce a permis o aproximare mai bună a modelului cu procesul. Metoda este aplicabilă, însă, numai în cazul cînd funcțiile de transfer nu au poli complecși (răspunsul nu este oscilant).

— Metode de prelucrare a rezultatelor, pe calculatoarele numerice în vederea obținerii reprezentării analitice a modelului procesului studiat.

Găsirea modelului matematic, sub forma operațională, este rezolvată în acest caz ca o problemă de optimizare parametrică.

Pentru aceasta se definește unul din criteriile de eroare pătratică, care exprimă diferența între răspunsul indicial al procesului și al modelului. În acest caz, minimizarea erorii real-proces, se poate utiliza un program bazat pe metoda Rosenbrock.

Punctul de plecare în căutarea minimului erorii se determină printr-o metodă de explorare aleatoare a hipersuprafeței criteriului; această metodă de aproximare, este întîlnită în literatura de specialitate sub denumirea de „metodă Monte Carlo".

Această metodă permite determinarea structurii optime și a coeficienților funcțiilor de transfer.

Metoda este recomandată deoarece realizează un bun compromis între complexitatea calculelor și calitatea convergenței.

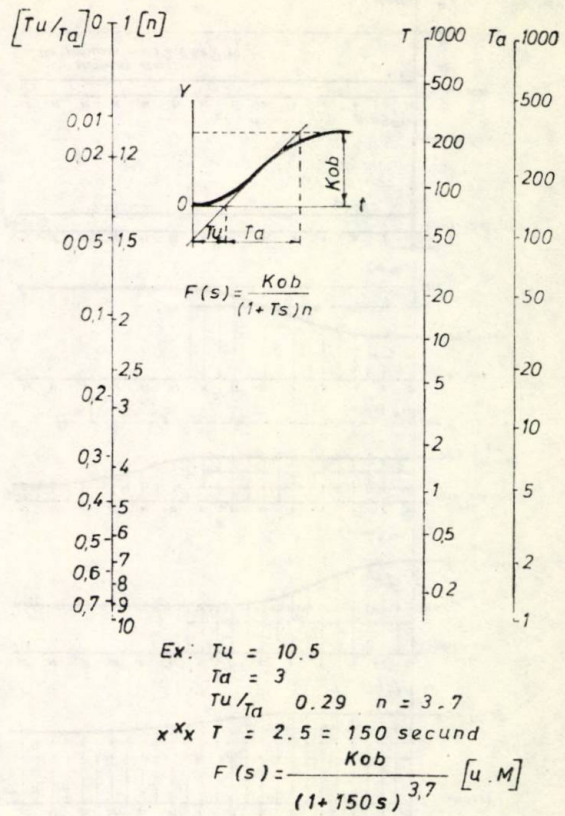


Fig. 4. Nomograma de determinare a funcției de transfer. Strejc.

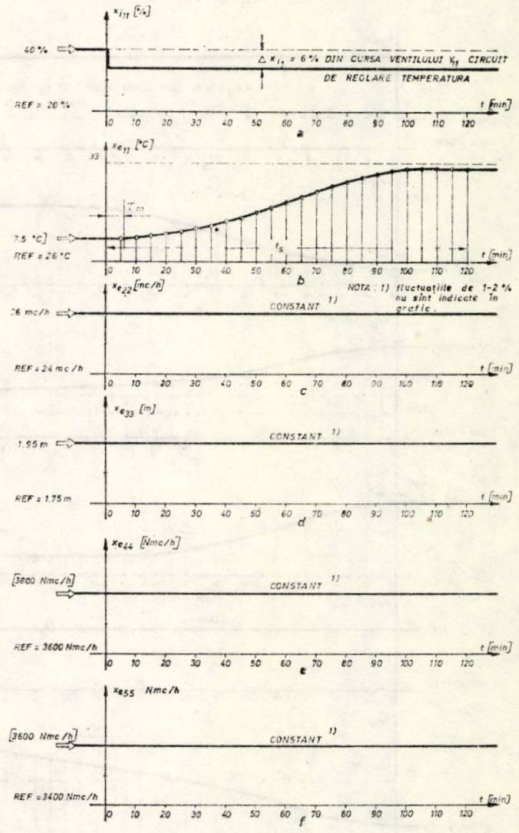


Fig. 5. Răspunsul indicial al circuitului Y_{11} (a, b) și al circuitelor cu care Y_{11} este interdependent (c, d, e, f).

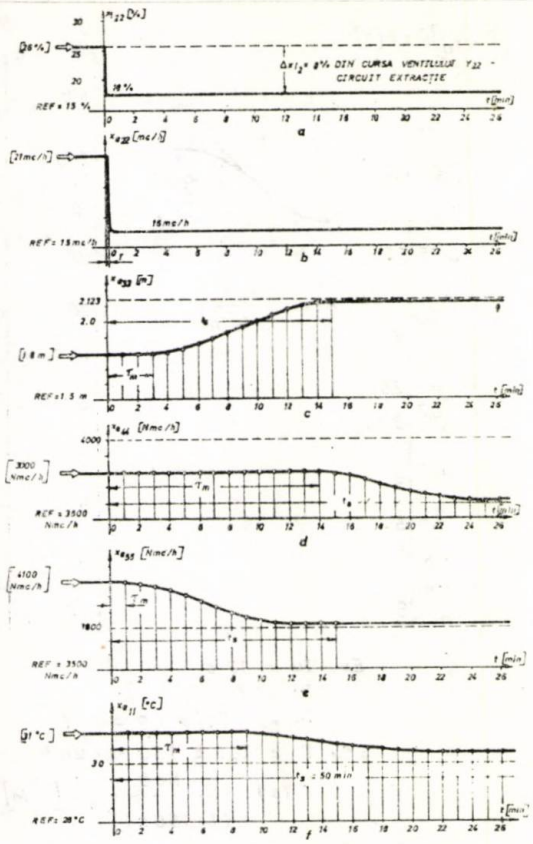


Fig. 6. Răspunsul indicial al circuitului Y_{22} (a, b) şi al circuitelor cu care Y_{22} este interdependent (c, d, e, f).

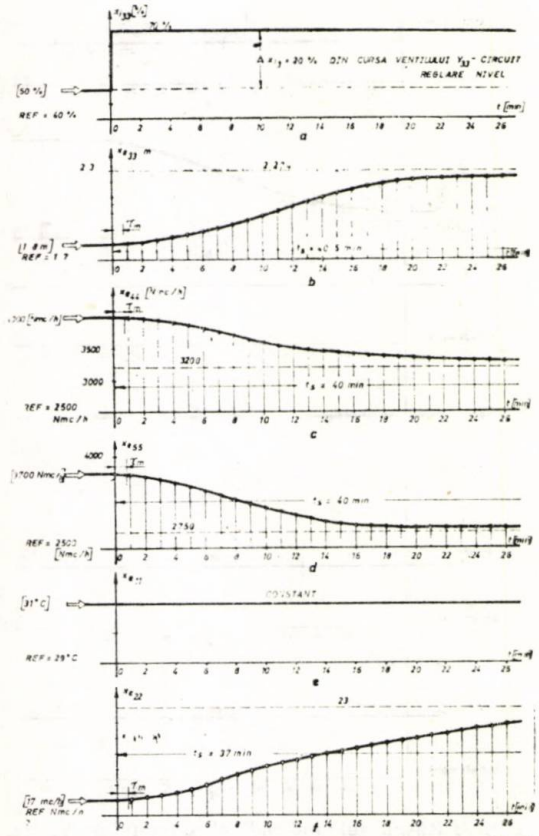


Fig. 7. Răspunsul indicial al circuitului Y_{33} (a, b) şi al circuitelor cu care Y_{33} este interdependent (c, d, e, f).

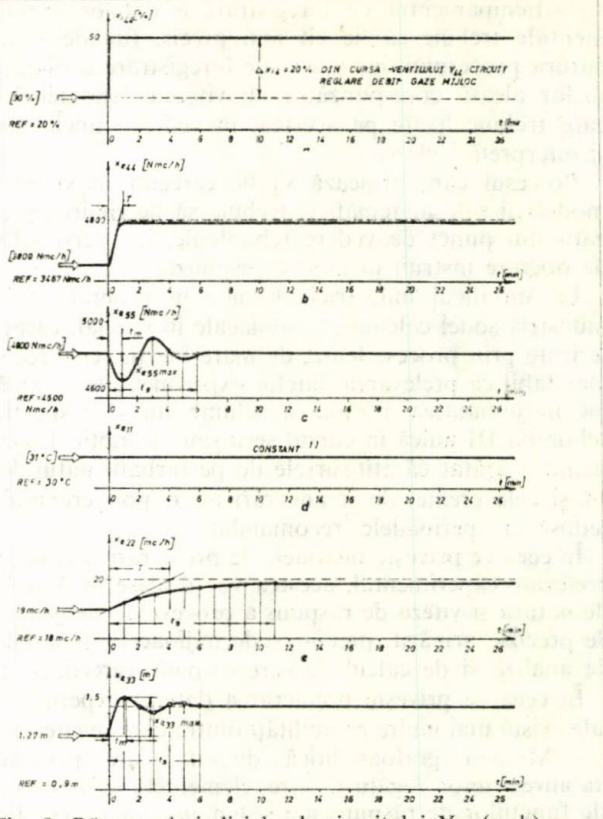


Fig. 8. Răspunsul indicial al circuitului Y_{44} (a, b) şi al circuitelor cu care Y_{44} este în interdependent (c, d, e, f).

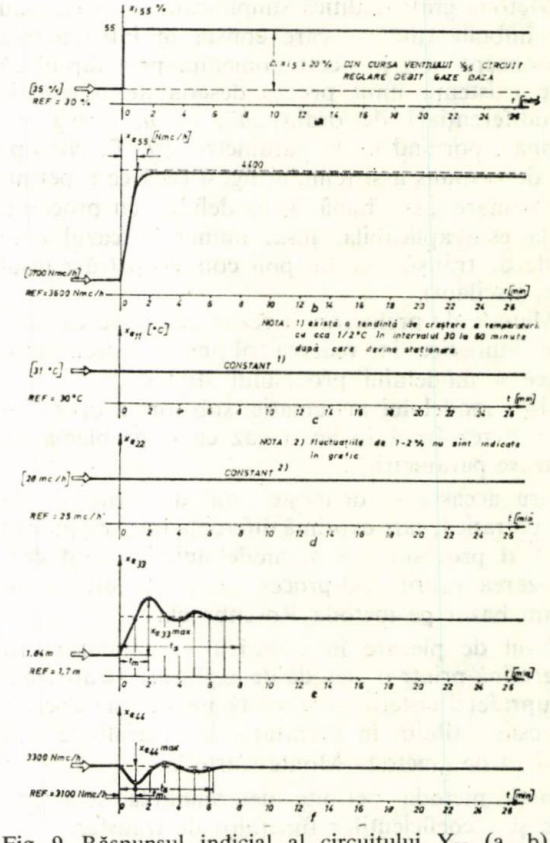


Fig. 9. Răspunsul indicial al circuitului Y_{55} (a, b) şi al circuitelor cu care Y_{55} este interdependent (c, d, e, f).

Tabelul 1

VALORILE RĂSPUNSURILOR INDICIALE P_{jj} SI P_{kj}

CIRCUIT Nr.	INTRARE / IESIRI	DIMENS. / TIMP	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105	110	115	120	125	CONST de TIMP
P_{11}	$\Delta x_{i_1}(t)$	[%]	-6	CONSTANT →																									—
	$x_{e_{11}}(t)$	[°C]	27.50	27.50	27.60	27.70	27.80	28.00	28.20	28.40	28.62	28.92	29.26	29.60	30.00	30.40	30.75	31.00	31.30	31.60	31.80	32.00	32.20	32.30	32.40	32.45	32.50	32.50	τ_m = 6 min
	$x_{e_{22}}(t)$	[mc/h]	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	-
	$x_{e_{33}}(t)$	[m]	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	-
	$x_{e_{44}}(t)$	[Nmc/h]	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	-
	$x_{e_{55}}(t)$	[Nmc/h]	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	-

CIRCUIT Nr.	INTRARE / IESIRI	DIMENS. / TIMP	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	
P_{22}	$\Delta x_{i_2}(t)$	[%]	-8	CONSTANT →																									—
	$x_{e_{22}}(t)$	[mc/h]	21	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	T = 6 Sec.
	$x_{e_{33}}(t)$	[m]	1.80	1.80	1.82	1.85	1.92	2.00	2.06	2.10	2.123	2.123	CONSTANT →																τ_m = 3 min
	$x_{e_{44}}(t)$	[Nmc/h]	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3780	3760	3740	3710	3670	3630	3610	3600	CONSTANT →												τ_m = 13,5 min
	$x_{e_{55}}(t)$	[Nmc/h]	4100	4070	4040	3970	3880	3830	3820	3810	3800	3800	CONSTANT →																τ_m = 1 min
	$x_{e_{11}}(t)$	[°C]	31	31	31	31	31	30.9	30.8	30.7	30.6	30.5	30.45	30.40	30.35	30.30	30.27	30.24	30.21	30.18	30.15	30.12	30.09	30.07	30.05	30.03	30.01	30.00	τ_m = 9 min

P_{33}	$\Delta x_{i_3}(t)$	[%]	+20	CONSTANT →																									—
	$x_{e_{33}}(t)$	[m]	1.8	1.82	1.84	1.88	1.92	1.97	2.04	2.09	2.13	2.17	2.2	2.22	2.24	2.25	2.255	2.26	2.265	2.27	2.275	2.274	CONSTANT →						τ_m = 50 Sec.
	$x_{e_{44}}(t)$	[Nmc/h]	4000	3950	3900	3800	3700	3600	3520	3475	3450	3425	3400	3380	3355	3335	3315	3295	3275	3260	3245	3230	3215	3205	3200	3200	3200	3200	τ_m = 50 Sec.
	$x_{e_{55}}(t)$	[Nmc/h]	3700	3612	3550	3420	3300	3200	3100	3000	2920	2880	2850	2820	2795	2775	2765	2760	2758	2756	2755	2754	2752	2750	2750	-CONSTANT —			τ_m = 50 Sec.
	$x_{e_{11}}(t)$	[°C]	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	-
	$x_{e_{22}}(t)$	[mc/h]	17	17.2	17.4	18	18.5	19.0	19.5	19.85	20.30	20.60	20.85	21.10	21.40	21.70	22	22.30	22.55	22.80	23.90	23.00	CONSTANT →						τ_m = 40 Sec

CIRCUIT Nr.	INTRARE / IESIRI	DIMENS. / TIMP	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5	5.5	6	6.5	7	7.5	8	8.5	9	9.5	10	10.5	11	11.5	12	—	
P_{44}	$\Delta x_{i_4}(t)$	[%]	+20	CONSTANT →																									
	$x_{e_{44}}(t)$	[Nmc/h]	3800	4800	4800	4800	4800	4800	4800	4800	4800	4800	4800	4800	4800	4800	4800	4800	4800	4800	4800	4800	4800	4800	4800	4800	4800	4800	T = 12 Sec.
	$x_{e_{55}}(t)$	[Nmc/h]	4800	4700	4600	4700	4800	4850	4900	4850	4800	4790	4780	4790	4800	4805	4810	4805	4800	4800	CONSTANT →								—
	$x_{e_{11}}(t)$	[°C]	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	—
	$x_{e_{22}}(t)$	[mc/h]	19	19.10	19.22	19.30	19.35	19.42	19.50	19.55	19.60	19.65	19.70	19.75	19.78	19.80	19.82	19.84	19.85	19.86	19.88	19.90	19.92	19.94	19.96	19.98	20.00	-CT →	
	$x_{e_{33}}(t)$	[m]	1.27	1.46	1.5	1.46	1.45	1.43	1.40	1.43	1.45	1.455	1.46	1.455	1.450	1.45	1.45	1.45	CONSTANT →										
P_{55}	$\Delta x_{i_5}(t)$	[%]	+20	CONSTANT →																									
	$x_{e_{55}}(t)$	[Nmc/h]	3700	4050	4300	4380	4395	4400	4400	4400	CONSTANT →																			
	$x_{e_{11}}(t)$	[°C]	31	CONSTANT →																									
	$x_{e_{22}}(t)$	[mc/h]	28	CONSTANT →																									
	$x_{e_{33}}(t)$	[m]	1.84	2	2.1	2.15	2.2	2.15	2.1	2.08	2.06	2.08	2.10	2.11	2.12	2.11	2.10	2.10	CONSTANT →										
	$x_{e_{44}}(t)$	[Nmc/h]	3300	3250	3200	3250	3300	3320	3330	3320	3300	3295	3290	3295	3300	3300	CONSTANT →													

Tabelul 2

MODELUL OPERAȚIONAL — MATRICIAL — AL REACTORULUI DE CARBONARE

PERTURBAȚIA / MĂRIMEA REGLATĂ	VARIAȚIA DEBITULUI APEI DE RĂCIRE [%] CURSA VENTIL $X_{i_1}(s)$	VARIAȚIA DEBITULUI DE EXTRACȚIE [%] c.v. $X_{i_2}(s)$	VARIAȚIA DEBITULUI DE ALIMENTAR CU SĂRAMURA PRECARBONATATĂ [%] c.v. $X_{i_3}(s)$	VARIAȚIA DEBITULUI DE ALIMENTARE CU BIOXID DE CARBON 38 % LA MIJLOCUL CARBONATORULUI [%] c.v. $X_{i_4}(s)$	VARIAȚIA DEBITULUI DE ALIMENTARE CU BIOXID DE CARBON 70 % LA BAZA CARBONATORULUI [%] c.v. $X_{i_5}(s)$
TEMPERATURA LEȘIEI SODICE LA IEȘIREA DIN CARBONATOR $X_{e_{11}}(s)$ [°C]	$H_{11}(s)=\frac{-0.833\cdot e^{-360s}}{(1+1223s)(1+1232s)(1+987s)}$ [°C / % c.v.]	$H_{21}(s)=\frac{0.125\cdot e^{-540s}}{(1+884s)}$ [°C / % c.v.]	$H_{31}(s)=0$	$H_{41}(s)=0$	$H_{51}(s)=0$
DEBITUL DE LEȘIE SODICĂ EXTRAS DIN CARBONATOR $X_{e_{22}}(s)$ [mc/h]	$H_{12}(s)=0$	$H_{22}(s)=\frac{0.625}{(1+6s)}$ [mc/h/% c.v.]	$H_{32}(s)=\frac{0.35\cdot e^{-40s}}{(1+631s)(1+609s)}$ [mc/h/% c.v.]	$H_{42}(s)=\frac{-0.05}{(1+240s)}$ [mc/h/% c.v.]	$H_{52}(s)=0$
NIVELUL SĂRAMURII PRECARBONATATE ÎN CARBONATOR $X_{e_{33}}(s)$ [m]	$H_{13}(s)=0$	$H_{23}(s)=\frac{-0.040\cdot e^{-180s}}{(1+138s)(1+149s)(1+148s)}$ [m / % c.v.]	$H_{33}(s)=\frac{0.023\cdot e^{-50s}}{(1+252s)(1+262s)(1+269s)}$ [m / % c.v.]	$H_{43}(s)=\frac{6.1685\cdot 10^{-6}}{s^2+0.01976s+0.0006853}$ [m / % c.v.]	$H_{53}(s)=\frac{8.9\cdot 10^{-6}}{s^2+0.01522s+0.0006853}$ [m / % c.v.]
DEBITUL GAZULUI DE BIOXID DE CARBON 38 % LA MIJLOCUL CARBONATORULUI $X_{e_{44}}(s)$ [Nmc/h]	$H_{14}(s)=0$	$H_{24}(s)=\frac{25\cdot e^{-810s}}{(1+169s)(1+180s)(1+159s)}$ [Nmc/h/% c.v.]	$H_{34}(s)=\frac{-40\cdot e^{-50s}}{(1+724s)(1+126s)}$ [Nmc/h/% c.v.]	$H_{44}(s)=\frac{50}{(1+12s)}$ [Nmc/h/% c.v.]	$H_{54}(s)=\frac{0.21s}{s^2+0.0175s+0.0006853}$ [Nmc/h/% c.v.]
DEBITUL GAZULUI DE BIOXID DE CARBON 70 % LA BAZA CARBONATORULUI $X_{e_{55}}(s)$ [Nmc/h]	$H_{15}(s)=0$	$H_{25}(s)=\frac{37.5\cdot e^{-60s}}{(1+142s)(1+130s)^2}$ [Nmc/h/% c.v.]	$H_{35}(s)=\frac{-47.5\cdot e^{-50s}}{(1+325s)(1+320s)}$ [Nmc/h/% c.v.]	$H_{45}(s)=\frac{0.42s}{s^2+0.0175s+0.0006853}$ [Nmc/h/% c.v.]	$H_{55}(s)=\frac{35}{(1+17.6s)^2}$ [Nmc/h/% c.v.]

$H_{ii}(s)$ - Funcția de transfer pe circuitul ii

$H_{ij}(s)$ - Funcția de transfer pe canalul de cuplaj ij - efectul perturbației j în circuitul i

În figurile 5,6,7,8 și 9 sînt arătate la scară, răspunsurile indiciale ale celor cinci circuite distincte ale reactorului de carbonatare împreună cu răspunsurile în timp a legăturilor de interdependență dintre aceste circuite în conformitate cu cele indicate în figurile 1 și 3.

Pe aceste grafice sînt notate toate valorile caracteristice și de asemenea scările variabilelor din proces și ale variabilei independente, timpul, care să permită prelucrarea acestora.

Cu datele obținute din aceste răspunsuri, tabelul 1, au fost efectuate calculele de determinare a structurilor optime și ale coeficienților acestor funcții.

Rezultatele obținute au fost trecute în matricele de transfer $[A_{jj}(s)]$ și $[C_{kj}(s)]$.

În ceea ce privește contribuția zgomotelor în comportarea dinamică a sistemului examinat, se poate arăta că acestea sînt în cazul reactorului de carbonatare de două mari categorii, și anume:

Zgomote proprii instalației de sodă, propagate dinspre secțiile conexe cu carbonatarea către reactorul de carbonatare, ca de exemplu variația presiunilor pe coloanele de bioxid de carbon 38% și 70%, a presiunii apei de răcire în circuitele răcitoare, a presiunii din colectorul de alimentare cu saramură amoniacală ș.a.

Zgomote externe legate în general de parametrii climatici care determină modificări lente ale condițiilor de schimb de căldură fie prin contactul direct al reactorului cu mediul ambiant, fie prin intermediul temperaturii apei de răcire.

Din acest punct de vedere în timpul experimentării s-a urmărit ca nivelul zgomotelor proprii să fie păstrat cît se poate de redus, cît privesc zgomotele de natură externă, pentru a reduce efectul acestora asupra măsurătorilor, s-au admis semnale de probă suficient de mari, între 8 și 20%, pentru ca raportul zgomot/semnal util să tindă către zero. În aceste condiții elementele matrice $[B_{jj}(s)]$ fiind nule $[B_{jj}(s)] = 0$.

Pentru a reprezenta mai sugestiv modelul matematic al reactorului de carbonatare, s-a întocmit tabelul 2 al funcțiilor de transfer ale acestuia sub forma de matrice generală de transfer, arătînd legăturile dintre diversele intrări și ieșiri ale sistemului.

Pentru exemplificare dacă se dorește să se cunoască comportarea dinamică a reactorului de carbonatare din punct de vedere hidraulic, al controlului nivelului în acesta, atunci din matricea generală tabelul 2, se va scoate sistemul:

$$X_{e33}(s) = A_{33}(s)\, X_{i\,3}(s) + C_{31}(s)\, X_{i\,1}(s) + C_{32}(s)\, X_{i\,2}(s) + \\ + C_{34}(s)\, X_{i4}(s) + C_{35}(s)\, X_{i\,5}(s). \qquad (20)$$

În această expresie, mărimile $X_{i\,3}(s)$ și $X_{ij}(s)$ pot avea orice formă analitică, care permite o transformare Laplace. De altfel același sistem, (20) poate fi transpus în domeniul timpului fără dificultăți, dar rezolvarea sistemului respectiv în acest caz ar fi mai dificilă, iar rezultatele s-ar obține în două etape.

4. Concluzii

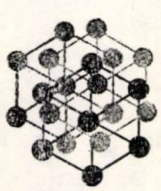
1. Modelul prezentat sub forma sa generală, tabelul 2, permite sinteza dispozitivului regulatorului, optim pentru fiecare circuit de reglare a reactorului de carbonatare, astfel ca performanțele specificate de tehnologie să poată fi respectate.

2. Ecuațiile modelului pot fi modelate individual pe calculatoare analogice sau cifrice în vederea determinării parametrilor optimi de acordare ai regulatoarelor respective utilizînd programe anume elaborate în acest scop, cum ar fi programul SIMSID de la Institutul politehnic — București.

3. Întregul sistem descris de matricea generală tabelul 2, poate fi modelat pe calculator în vederea studierii în ansamblu, a procesului din reactorul de carbonatare, simultan pe toate cele cinci circuite. Interpretarea corectă a unei comportări în ansamblul procesului este de natură să conducă la alegerea regimurilor optime de funcționare a carbonatorului cu toate consecințele pozitive care derivă din aceasta.

4. Modelul matematic matricial cu funcții de transfer permite ușor trecerea modelului analitic în domeniul timpului în care de data aceasta, în locul coeficienților globali și al variabilei complexe s, din funcțiile de transfer, vor interveni variabila independentă, variabilele dependente, parametrii și constantele fizice etc., astfel că devine posibilă o analiză fenomenologică cantitativă, inclusiv modelarea și cercetarea din acest punct de vedere a procesului pe calculator.

5. Această metodă de abordare a analizei de proces poate fi extinsă cu bune rezultate la o clasă mare de procese, în special, cu constante mari de timp și cu întîrzieri în răspuns, deoarece partea experimentală nu acuză un echipament special, volumul de calcule fiind redus și tehnica de calcul relativ simplă.



VALERIU V. JINESCU
MIHAELA PĂUNESCU

Efectul solicitării la oboseală asupra duratei regimului tranzitoriu

D.C. 620.17

A quantitative study concerning the influence of the fatigue stress on the duration of the transitory regime (heating or cooling) of the chemical equipment has been caried out. Fatigue determines the increasing of transistory duration.

Orice aparat, mașină sau organ de mașină care urmează să funcționeze în condiții de presiune și/sau de temperatură, diferite de presiunea normală p_0 și de temperatura normală, T_0, un număr de ani, a, pe parcursul cărora funcționarea acestora este întreruptă de mai multe ori, este supus solicitării la oboseală.

Se consideră spre exemplificare un recipient supus unei presiuni interioare care determină o stare de solicitare inferioară limitei de curgere, σ_C. La punerea în funcțiune, efortul unitar crește de la zero la $\sigma_e(p)$. La întreruperea funcționării, prin depresurizarea recipientului, efortul unitar scade la zero. La o nouă punere în funcțiune se obține $\sigma_e(p)$ ș.a.m.d. (fig. 1, a). Se obține un ciclu pulsator de solicitare. Un fapt similar rezultă în cazul încălzirii de la T_0 la $T_1 > T_0$, cînd în peretele recipientului se nasc eforturi unitare din temperatură, $\sigma_e(T)$. La răcirea acestuia pînă la T_0 dacă $\sigma_e(T) < \sigma_C$, eforturile unitare din peretele recipientului scad pînă la zero. La reîncălzire ele cresc din nou pînă la $\sigma_e(T)$ etc. (fig. 1, b). Se obține și în acest caz un ciclu pulsator de solicitare. Deoarece creșterea temperaturii prin încălzire nu are loc brusc, atingerea stării de eforturi unitare $\sigma_e(T)$ se petrece într-un interval de timp Δt_i.

La fel se petrec lucrurile dacă recipientul este supus solicitării simultane a presiunii și temperaturii, dacă efortul unitar echivalent $\sigma_e(p,T) < \sigma_C$.

Solicitarea la oboseală, chiar la număr redus de cicluri, provoacă diminuarea valorilor caracteristicilor mecanice. Ea acționează asupra calității materialului de construcție.

În cursul încălzirii, datorită transmiterii căldurii în moduri diferite (convecție, conducție, radiație), direct sau indirect, de la agentul de încălzire la elementele componente ale aparatului sau mașinii, între aceste elemente apar diferențe de temperatură. Cu cît transmiterea căldurii este mai intensă, cu atît aceste diferențe de temperatură sînt mai mari.

Un anumit element al construcției care se încălzește de la T_0 la T_1 se află, în intervalul de timp Δt_1, în regim tranzitoriu (fig. 2). Datorită variației temperaturii pe grosimea peretelui, în acesta iau naștere eforturi unitare din temperatură $\sigma(T)$. Eforturile unitare sînt cu atît mai mari cu cît variația temperaturii are loc mai rapid, deci cu cît viteza de variație a temperaturii:

$$v_T = \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} \qquad (1)$$

este mai mare.

Diferențele de temperatură semnalate mai sus dau naștere unor eforturi unitare $\sigma(\Delta T)$, care apar ca urmare a dilatărilor împiedicate. Eforturile unitare $\sigma(\Delta T)$ sînt cu atît mai mari, cu cît diferențele de

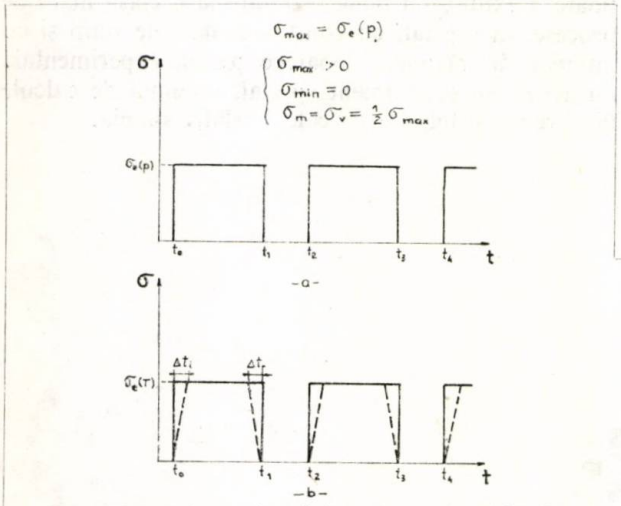


Fig. 1. Ciclu pulsator de solicitare, în cazul solicitării la: *a* — presiune; *b* — temperatură.

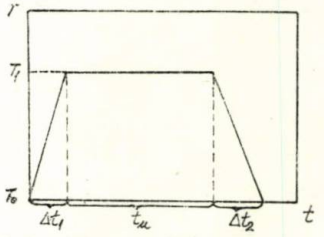


Fig. 2. Variația temperaturii în cursul unui ciclu de funcționare.

temperatură $\Delta T_{i,i+1}$, între două elemente asamblate, sînt mai mari. Aceste diferenţe de temperatură cresc cu mărirea intensităţii transferului termic deci cu v_T.

În cursul regimului tranzitoriu are loc şi variaţia diferenţei de temperatură ΔT între două elemente componente ale construcţiei, cu viteza:

$$v_{\Delta T} = \frac{\mathrm{d}(\Delta T)}{\mathrm{d}t} \qquad (2)$$

În acest caz, regimul tranzitoriu influenţează starea de eforturi unitare, prin intermediul vitezei de variaţie a diferenţei de temperatură, $v_{\Delta T}$.

În lucrările [1, 2] a fost analizată şi exemplificată influenţa regimului tranzitoriu asupra stării de eforturi unitare, precum şi influenţa stării de solicitare asupra duratei regimului tranzitoriu. S-a constatat că pentru un ciclu complet, care cuprinde: încălzire de la T_0 la T_1, funcţionarea la temperatura T_1 şi răcire pînă la T_0 (fig. 2), durata minimă a sumei regimurilor tranzitorii $\Delta t_1 + \Delta t_2$, pentru un corp cilindric care urmează să funcţioneze sub presiune, s-a obţinut în cazul în care încălzirea a avut loc sub presiune, iar răcirea fără presiune interioară.

Deoarece oboseala materialului este determinată de ciclurile de solicitare termică, iar acestea din urmă provoacă regimuri de solicitare tranzitorie, înseamnă că cele două aspecte ale problemei trebuie corelate.

Solicitarea la oboseală, determinată de ciclurile de solicitare termică, poate influenţa durata regimului tranzitoriu. Acest fapt este deosebit de important pentru maşinile şi aparatele cu funcţionare ciclică. Pe de altă parte, viteza v_T şi deci şi durata regimului tranzitoriu, depinde de rezistenţa admisibilă a materialului. Deoarece σ_a depinde, în cazul solicitării la oboseală, de numărul ciclurilor de solicitare, rezultă că durata regimului tranzitoriu depinde de solicitarea la oboseală a corpului sau a organului de maşină considerat.

Viteza de încălzire (sau răcire) admisibilă se calculează din condiţia ca efortul unitar echivalent, în cursul regimului tranzitoriu, să nu depăşească efortul unitar admisibil. La studiul optimizării unor procese termice care au o anumită periodicitate, la diagnosticarea cauzelor unor accidente, sau la analiza apriori a desfăşurării unor procese tranzitorii este importantă cunoaşterea interdependenţei dintre viteza de încălzire (sau de răcire) şi efortul unitar echivalent din piesă. Dacă aceasta este supusă la oboseală, la un anumit număr de cicluri de solicitare, efortul unitar limită trebuie calculat pe baza rezistenţei la oboseală.

Se consideră spre exemplificare (fig. 3) doi cilindri de valţ pentru cauciuc, din fontă specială, cu dimensiunile principale date în tabelul 1. Condiţiile de lucru sînt înscrise în tabelul 2.

Tabelul 1

Cilindrul	Diametrul exterior ø, mm	Lungimea tăbliei L, mm	Observaţii
1	660	2 130	
2	400	800	cilindru rafinor pentru cauciuc

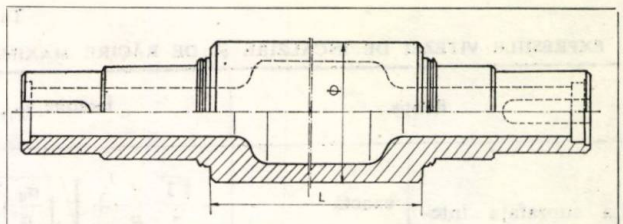


Fig. 3. Fisura şi dimensiunile principale ale cilindrilor

Tabelul 2

CONDIŢII DE LUCRU

Cilindrul	Turaţia de regim n, rot/min	Temperatura, °C			Debitul apei de răcire $\Pi_{v,a}$ $\frac{m^3}{h}$
		cilindrului T	apei de răcire		
			la intrare în cilindru $T_{a,i}$	la ieşire din cilindru $T_{a,e}$	
1	15,6	70	15	18—20	≈ 10
2	43,35	70	15	18—20	0,6

Deoarece temperatura iniţială a cilindrilor a fost, în cazul avantajos din punctul de vedere al solicitării, $T_0 = 20°C$, rezultă că:

$$\Delta T = T - T_0 = 50 \ grd$$

Se vor considera următoarele două cazuri de răcire a valţului:

— răcirea în cursul rotirii cilindrului;

— răcirea cu cilindrul oprit.

1. Răcirea în cursul rotirii cilindrilor

La răcirea (sau încălzirea) în cursul rotirii cilindrului, se face ipoteza că toate fibrele acestuia sînt răcite (sau încălzite) uniform, ceea ce nu reprezintă o abatere sensibilă de la situaţia reală.

Cu această ipoteză, calculele se pot efectua fie cu relaţia lui Grass [1, 3]:

$$v_{i,a} = \frac{2a_T^{(T)}}{E^{(T)} \cdot \alpha^{(T)}} \cdot \frac{\sigma_a \pm p_i \cdot \dfrac{\beta^2 + 1}{\beta^2 - 1}}{r_i^2 \left[\beta^2 \ln \beta - \left(\dfrac{\beta^2 - 1}{2}\right)\right]} \qquad (3)$$

fie cu relaţiile din tabelul 3 [4, 5], valabile pentru corpuri cilindrice.

În relaţia (3) se ia semnul (+) pentru încălzirea sub presiune şi semnul (—) pentru răcirea sub presiune. Ea a fost determinată prin compunerea eforturilor unitare inelare din temperatură şi presiune şi prin neglijarea factorului $\frac{1}{1-\mu}$ din expresia eforturilor unitare determinate de temperatură. Cu toate acestea rezultatele obţinute cu relaţia (3) sînt apropiate de cele care rezultă conform tabelului 3.

În tabelul 3, Φ este un factor care depinde de natura materialului şi de temperatură:

$$\Phi = \frac{E^{(T)}}{1 - \mu^{(T)}} \cdot \frac{\alpha^{(T)}}{a_T^{(T)}} \qquad (4)$$

iar $\Phi_{f,i}$ şi $\Phi_{f,e}$ sînt factori de formă şi depind de rază:

Tabelul 3

EXPRESIILE VITEZEI DE ÎNCĂLZIRE ŞI DE RĂCIRE MAXIME ADMISIBILE LA UN CORP CILINDRIC AFLAT SUB PRESIUNEA p_i

Relaţia		Încălzire $v_{T,a}$	Răcire $v_{T,a}$	Observaţii
La suprafaţa interioară $r = r_i$	exactă	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\frac{A}{B} + \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{B}\right)^2 - \left(\frac{A}{2B}\right)^2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\frac{A}{B} - \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{B}\right)^2 - \left(\frac{A}{2B}\right)^2}$	$A = \sqrt{3}\cdot p_i \frac{\beta^2}{\beta^2 - 1}$
	aproximativă	$-\frac{\sigma_a}{B} - \frac{A}{B}$	$+\frac{\sigma_a}{B} - \frac{A}{B}$	$B' = \delta^2 \cdot \Phi \cdot \Phi_{f,i}$
La suprafaţa exterioară $r = r_e$	exactă	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\frac{A'}{B'} + \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{B'}\right)^2 - \left(\frac{A'}{2B'}\right)^2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\frac{A'}{B'} - \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{B'}\right)^2 - \left(\frac{A'}{2B'}\right)^2}$	$A' = \frac{A}{\beta^2}$
	aproximativă	$\frac{\sigma_a}{B'} - \frac{A'}{B'}$	$-\frac{\sigma_a}{B'} - \frac{A'}{B'}$	$B' = \delta^2 \cdot \Phi \cdot \Phi_{f,e}$

Tabelul 4

Cilindrul	Secţiunea	Dependenţa $\sigma_e - v_r$
1	1–1	$\sigma_e = 1{,}562\ v_r$
	2–2	$\sigma_e = 0{,}265\ v_r$
2	1–1	$\sigma_e = 0{,}55\ v_r$
	2–2	$\sigma_e = 0{,}1639\ v_r$

— la suprafaţa interioară:

$$\Phi_{f,i} = \frac{1}{8} \cdot \frac{(\beta^2 - 1)(3\beta^2 - 1) - 4\beta^2 \ln \beta}{(\beta^2 - 1)(\beta - 1)^2} \tag{5}$$

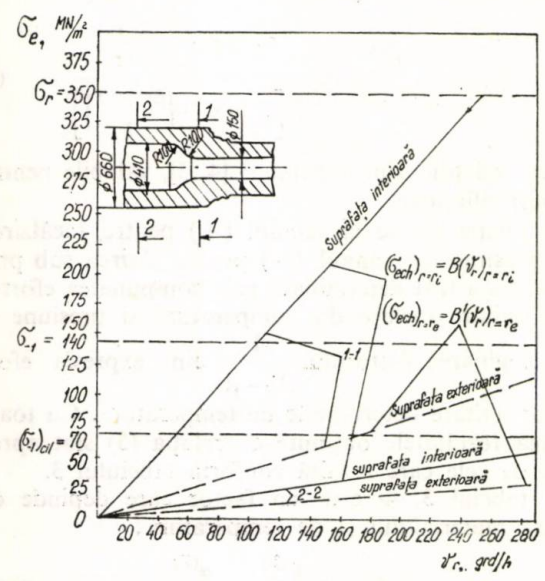


Fig. 4. Corelaţia $\sigma_e - v_r$ la cilindrul nr. 1, calculată cu relaţiile din tabelul 3 şi respectiv din tabelul 5, pentru secţiunile 1–1 şi 2–2, la suprafaţa interioară (——) şi, respectiv, exterioară (----) a cilindrului.

— la suprafaţa exterioară:

$$\Phi_{f,e} = \frac{1}{8} \cdot \frac{(\beta^4 - 1) - 4\beta^2 \ln \beta}{(\beta^2 - 1)(\beta - 1)^2} \tag{6}$$

Din relaţia (3), în cazul $p_i = 0$, în urma înlocuirii lui σ_a cu σ_e se obţine:

$$\sigma_e = K \cdot v_r \tag{7}$$

în care:

$$K = \frac{E^{(T)} \cdot \alpha^{(T)}}{2a_T^{(T)}} \cdot r_i^2 \left[\beta^2 \ln \beta - \frac{\beta^2 - 1}{2}\right] \tag{8}$$

Din tabelul 3, se obţine în mod similar:

— la suprafaţa interioară:

$$(\sigma_e)_{r=r_i} = B \cdot (v_r)_{r=r_i} \tag{9}$$

— la suprafaţa exterioară:

$$(\sigma_e)_{r=r_e} = B' (v_r)_{r=r_e} \tag{10}$$

În cazul în care $p_i = 0$, viteza admisibilă de variaţie a temperaturii este aceeaşi atît la încălzire, cît şi la răcire.

Dependenţa $\sigma_e - v_r$ a fost reprezentată, conform relaţiilor (7), (9) şi (10), în figurile 4 şi 5. Calculele au fost efectuate pentru două secţiuni:

— secţiunea 1—1, corespunzătoare grosimii maxime a peretelui cilindrului;

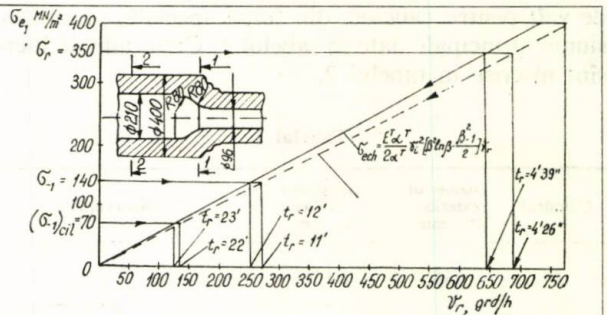


Fig. 5. Corelaţia $\sigma_e - v_r$ la cilindrul nr. 2, calculată cu relaţia (7) (——) şi respectiv (9), (----).

Tabelul 5

Cilindrul	Secțiunea	Dependența σ_e—v_r	
		la suprafața interioară $r = r_i$	la suprafața exterioară $r = r_e$
1	1—1	$(\sigma_e)_{r=r_i} = 1{,}375\,(v_r)_{r=r_i}$	$(\sigma_e)_{r=r_e} = 0{,}378\,(v_r)_{r=r_e}$
	2—2	$(\sigma_e)_{r=r_i} = 0{,}2\,(v_r)_{r=r_i}$	$(\sigma_e)_{r=r_e} = 0{,}08\,(v_r)_{r=r_e}$
2	1—1	$(\sigma_e)_{r=r_i} = 0{,}51\,(v_r)_{r=r_i}$	$(\sigma_e)_{r=r_e} = 0{,}138\,(v_r)_{r=r_e}$
	2—2	$(\sigma_e)_{r=r_i} = 0{,}1625\,(v_r)_{r=r_i}$	$(\sigma_e)_{r=r_e} = 0{,}0561\,(v_r)_{r=r_e}$

— secțiunea 2—2, în zona activă, corespunzătoare grosimii minime a peretelui cilindrului.

După calculul lui K, conform relației (8), pentru fiecare cilindru și pentru fiecare secțiune, dependența σ_e — v_r, conform relației (7), este înscrisă în tabelul 4. În mod analog rezultatele calculului conform relațiilor (9) și (10) sînt înscrise în tabelul 5.

În figura 4 este reprezentată, pe baza relațiilor din tabelul 5, dependența σ_e — v_r în cele două secțiuni 1—1 și 2—2, la suprafața interioară și respectiv la suprafața exterioară a cilindrului 1. Situația cea mai defavorabilă este aceea corespunzătoare secțiunii 1—1, la suprafața interioară.

În figura 6 au fost reprezentate dependențele σ_e — v_r, calculate în secțiunea 1—1 a cilindrului 1, cu relațiile (7) și (9). Calculul cu relația (9) duce la valori mai mari ale vitezei de răcire decît calculul cu relația (7). Acest rezultat este urmarea firească a ipotezelor simplificatoare, utilizate la deducerea relației (7), care determină, la aceeași valoare a lui v_r, valori mai mari ale lui σ_e decît cele reale. În consecință se preferă reprezentarea pe baza relației (9). În cele ce preced s-a considerat că pentru materialul utilizat dependența σ — ε este liniară.

Cilindrii valțului sînt solicitați la oboseală, prin cicluri alternant simetrice. Rezistența la oboseală a cilindrului:

$$(\sigma_{-1})_{cil} = \left(\frac{\varepsilon \cdot \gamma}{\beta_k}\right)\sigma_{-1} \qquad (11)$$

în care:

ε este factor dimensional, subunitar, care scade cu mărirea diametrului;

γ — coeficient de calitate a suprafeței;

β_k — coeficient efectiv de concentrare la solicitări variabile $\beta_k > 1$;

$\sigma_{-1} = 140\ \frac{MN}{m^2}$ — rezistența la oboseală, la cicluri alternant simetrice, a materialului cilindrului.

În secțiunea 2—2, tăblia fiind netedă, $\beta_k = 1$; produsul $(\varepsilon\gamma) < 1$ astfel că $(\sigma_{-1})_{cil} < \sigma_{-1}$.

În secțiunea 1—1, datorită trecerii de la un diametru la altul, cu rază de racordare, R_r, relativ mică, astfel că $\frac{R_r}{D} \to 0$ în care D este diametrul exterior al cilindrului, coeficientul de concentrare $\beta_k > 1$, iar $(\varepsilon \cdot \gamma) < 1$. În lipsa unor date specifice pentru cilindrii din fontă ai valțurilor, se apreciază, în secțiunea 1—1, raportul $\frac{\varepsilon \cdot \gamma}{\beta_k} = 2$. Se atrage atenția că această valoare este în cazul de față orientativă și ea servește numai pentru exemplificare.

Secțiunea 1—1 reprezintă secțiunea periculoasă a cilindrului. Aici, conform celor menționate:

$$(\sigma_{-1})_{cil} = \frac{1}{2}\ \sigma_{-1} = 70\ \frac{MN}{m^2}$$

Rezistența materialului scade în timp, odată cu mărirea numărului ciclurilor de solicitare. Înseamnă că valoarea vitezei de încălzire, la atingerea căreia are loc ruperea, se micșorează și ea odată cu mărirea numărului ciclurilor de solicitare.

Numărul ciclurilor de solicitare rezultă din relația:

$$N = 60 \cdot z \cdot a \cdot n \qquad (12)$$

în care a este numărul anilor de funcționare, iar z numărul orelor de solicitare alternant simetrică în cursul unui an.

Dacă se consideră $z = 7\,000$ ore, rezultă:

— pentru cilindrul 1:

$$N_1 = (60 \cdot 7000 \cdot 15{,}6) \cdot a = 0{,}655 \cdot 10^6 \cdot a$$

— pentru cilindrul 2:

$$N_2 = (60 \cdot 7000 \cdot 43{,}35) \cdot a = 1{,}82 \cdot 10^6 \cdot a$$

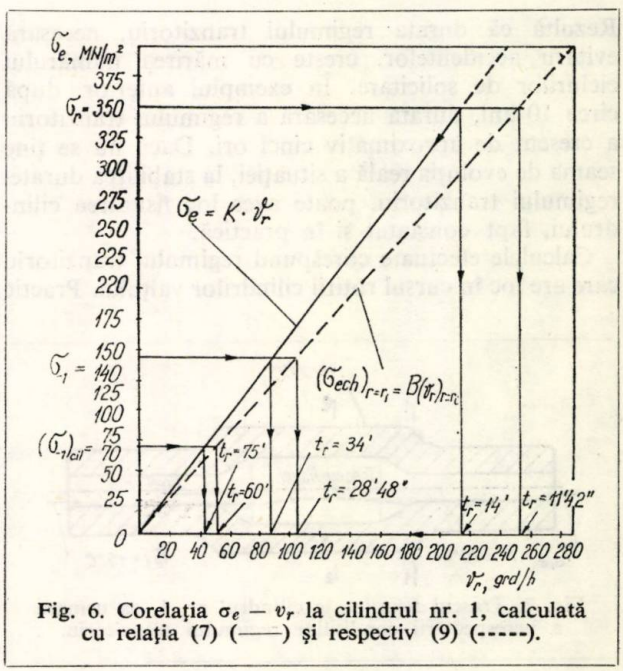


Fig. 6. Corelația σ_e — v_r la cilindrul nr. 1, calculată cu relația (7) (——) și respectiv (9) (-----).

1.1. *Se examinează întîi condițiile în care poate apărea ruperea cilindrului 1, în secțiunea periculoasă 1—1*

— La punerea în funcțiune, înaintea primului ciclu de solicitare, ruperea se produce la atingerea lui σ_r. Aceasta poate avea loc la o viteză de încălzire:

$$(v_i)_{r=r_i} = \frac{\sigma_r}{1{,}375} = 254 \ \frac{\text{grd}}{\text{h}}$$

Timpul de încălzire corespunzător este:

$$t_i = \frac{\Delta T}{v_i} = \frac{50}{254} \approx 0{,}197 \text{ ore}$$

sau $t_i = 11{,}8$ min.

Deoarece în cursul primelor cicluri de solicitare rezistența materialului nu scade sensibil, rezultă că la punerea în funcțiune atît încălzirea, cît și răcirea cilindrilor valțului se pot face relativ repede; durata minimă admisibilă a perioadei de regim tranzitoriu este, în cazul care se analizează, de 11,8 min. Pe măsura exploatării valțului, cu creșterea lui N_1, se micșorează v_r (fig. 6) ceea ce determină necesitatea măririi duratei regimului tranzitoriu (încălzire sau răcire).

Astfel, după circa 10 ani de funcționare, ruperea poate avea loc la eforturi unitare egale cu $(\sigma_{-1})_{cil} = 70$ MN/m². Viteza de răcire (sau de încălzire) corespunzătoare ruperii în acest caz este:

$$(v_r)_{r=r_i} = \frac{(\sigma_{-1})_{cil}}{1{,}375} = 50{,}9 \ \frac{\text{grd}}{\text{h}}$$

iar durata minimum minimorum a regimului tranzitoriu:

$$t_r = t_i = \frac{50}{50{,}9} \approx 0{,}982 \text{ h}$$

sau:

$$t_r = t_i = 59 \text{ min.}$$

Rezultă că durata regimului tranzitoriu, necesară evitării accidentelor, crește cu mărirea numărului ciclurilor de solicitare. În exemplul anterior, după circa 10 ani, durata necesară a regimului tranzitoriu a crescut de aproximativ cinci ori. Dacă nu se ține seama de evoluția reală a situației, la stabilirea duratei regimului tranzitoriu, poate avea loc fisurarea cilindrului, fapt constatat și în practică.

Calculele efectuate corespund regimului tranzitoriu care are loc în cursul rotirii cilindrilor valțului. Practic

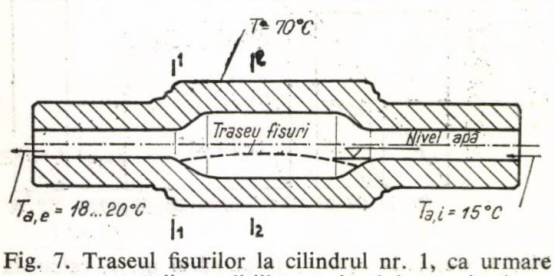


Fig. 7. Traseul fisurilor la cilindrul nr. 1, ca urmare a nerespectării condițiilor regimului tranzitoriu.

a avut loc fisurarea unor cilindri de valț în perioada corespunzătoare regimului tranzitoriu. Fisurarea a început aproximativ în lungul generatoarei cilindrului, pînă într-un punct simetric în raport cu mijlocul tăbliei cilindrului (fig. 7).

În cazul organelor de mașini solicitate la oboseală, dar care în cursul funcționării trec de repetate ori prin regimuri tranzitorii, trebuie să se țină seamă de mărirea duratei minime admisibile a regimului tranzitoriu odată cu mărirea numărului ciclurilor de solicitare la oboseală. Deci, solicitarea în condiții de oboseală determină mărirea duratei regimului tranzitoriu.

Durata regimului tranzitoriu se scade din durata totală a perioadei de funcționare. Rezultă că pentru același interval de timp Δt, cu cît durata regimului tranzitoriu $t_{tz} = \Sigma \frac{\Delta T}{v_T}$ este mai mare, cu atît durata de funcționare utilă:

$$t_u = \Delta t - \Sigma \frac{\Delta T}{v_T} \qquad (13)$$

va fi mai mică.

Din acest motiv este necesar ca la asemenea mașini, aparate etc., care funcționează în condiții de solicitare la oboseală și se află de repetate ori în condiții de regim tranzitoriu, să se calculeze și să se prescrie, pe intervale de timp, durata minimă admisă a regimului tranzitoriu:

Intervalul de timp scurs de la punerea în funcțiune	$0 \to a_1$	$a_1 \to a_2$	....	$a_j \to a_{j+1}$	....	$a_{n-1} \to a_n$
Durata regimului tranzitoriu	$t_{tz,1}$	$t_{tz,2}$		$t_{tz,j+1}$		$t_{tz,n}$

n care $t_{tz,1} < t_{tz,2} < \cdots\cdots < t_{tz,n}$

1.2. *La cilindrul 2, de dimensiuni mai mici, secțiunea periculoasă este de asemenea secțiunea 1—1*

Analiza stărilor tranzitorii se face la fel ca mai sus. În figura 5 este reprezentată dependența $\sigma_e - v_r$, corespunzător secțiunii 1—1.

Din relațiile (1), (7), (9) și (10) se obține (în cazul $p_i = 0$) durata regimului tranzitoriu pe intervalul de temperatură, ΔT:

$$t_{tz} = \frac{\Delta T}{\sigma_e} K \qquad (14)$$

Deoarece în cazul cilindrului 2, factorul K (reprezentînd factorii constanți din tabelele 4 și 5) are valori mai mici decît în cazul cilindrului 1, rezultă că durata admisă a regimului tranzitoriu este corespunzător mai mică la cilindrul nr. 2.

La cilindrul nr. 2, valoarea $(\sigma_{-1})_{cil}$ se atinge însă după un număr de ani de funcționare de aproape trei ori mai mic decît la cilindrul nr. 1. În consecință intervalele de timp $a_j - a_{j+1}$ pentru care se prescriu duratele de regim tranzitoriu vor fi, de asemenea, de trei ori mai mici decît la cilindrul nr. 1.

2. Răcirea cu cilindrul oprit

În acest caz, zona *ABA* (fig. 8) în contact cu apa de răcire, se răceşte cu mult mai repede decît zona *ACA* în contact cu aerul. Coeficientul parţial de transfer termic metal — apă este în medie de aproximativ 50 — 60 ori mai mare decît coeficientul parţial de transfer termic metal — aer.

Contracţia radială a punctelor zonei *ABA* este mult mai mare decît a punctelor zonei *ACA*. La nivelul *AA*, al apei de răcire, datorită diferenţei de dilataţie se poate produce fisurarea cilindrului în lungul generatoarei. Fisurarea are loc acum datorită diferenţei dintre vitezele de răcire ale celor două zone termice:

$$\Delta v_r = |(v_r)_{ABA} - (v_r)_{ACA}| \qquad (5)$$

Problema ar putea fi rezolvată prin determinarea diferenţei de eforturi unitare din temperatură în două cazuri distincte: cilindrul plin cu apă [care permite determinarea lui $(v_r)_{ABA}$] şi cilindrul în care se găseşte aer [care permite calculul lui $(v_r)_{ACA}$]. Situaţia aceasta a cilindrului de valţ în regim tranzitoriu, însă oprit ($n=0$), este dezavantajoasă în comparaţie cu cilindrul în mişcare de rotaţie.

Rezultă de aici recomandarea ca trecerea prin regimul tranzitoriu al cilindrilor care nu sînt plini cu lichid să se facă cu aceştia în rotaţie. Altfel, apare pericolul fisurării în lungul generatoarei corespunzătoare nivelului lichidului.

3. Concluzii

Considerarea rezistenţei la oboseală la calculul duratei regimului tranzitoriu al maşinilor şi aparatelor industriei chimice este obligatorie. Neluarea în consideraţie a acesteia poate duce la fisurări sau distrugeri ale unor piese sau chiar ale unor utilaje importante.

Asemenea situaţii se întîlnesc frecvent în industrie. Astfel, recipiente şi reactoare cu funcţionare ciclică, filtre, centrifuge cu funcţionare discontinuă etc. care lucrează în condiţii de temperatură ridicată, sînt numai cîteva exemple de cazuri în care studiul regimului tranzitoriu trebuie corelat cu efectele solicitării la număr redus de cicluri. În cazul corpurilor de înaltă presiune, al cilindrilor de valţ sau de calandru şi în general în cazul corpurilor cu perete de grosime relativ mare, regimul tranzitoriu este cu atît mai important cu cît temperatura finală este mai mare, cu alte cuvinte cu cît $\Delta T = T_1 - T_0$ (fig. 2) este mai mare. Dacă materialul de construcţie al unui asemenea corp cilindric este casant, calculul vitezei admisibile de variaţie a temperaturii se va face cu relaţiile din tabelul 2, care dau valori acoperitoare.

Ca o concluzie generală trebuie remarcat faptul că durata minimă admisibilă a regimului tranzitoriu creşte cu mărirea numărului ciclurilor de solicitare la oboseală. Din exemplul analizat a rezultat o creştere a duratei regimului tranzitoriu de aproape cinci ori, pe parcursul a 10 ani de funcţionare.

La unele maşini, a căror durată de încălzire este relativ mare, de ordinul mai multor ore (de exemplu

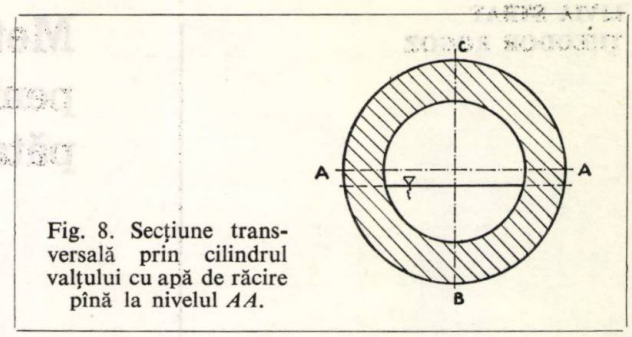


Fig. 8. Secţiune transversală prin cilindrul valţului cu apă de răcire pînă la nivelul *AA*.

cilindri de valţuri sau de calandru, în industria materialelelor plastice sau a cauciucului), se prevăd acţionări de sfîrşit de săptămînă (numite şi acţionări de duminică). La asemenea maşini suma duratelor regimurilor tranzitorii (de răcire şi de încălzire) poate fi uneori mai mare de 8 ore. Spre a se evita pierderea de timp de lucru util, corespunzător regimurilor tranzitorii, cilindrii (valţului sau ai calandrului) rămîn „calzi", iar uniformitatea circumferenţială a temperaturii se menţine prin rotirea continuă, cu viteză mult mai mică (de exemplu de 10 ori mai mică), a cilindrilor, de sîmbătă pînă luni dimineaţa. Acţionarea „de duminică" este cu mult mai redusă decît cea de serviciu, iar consumul de energie pentru menţinerea cilindrilor la o temperatură apropiată de cea de regim este justificat de sporul de producţie care se obţine pe seama sumei duratelor regimurilor tranzitorii.

Notaţii

E^T — modulul de elasticitate la temperatura T
T_0 — temperatura iniţială
T_1 — temperatura finală
ΔT — diferenţa de temperatură
a^T — difuzivitate termică la temperatura T
p_i — presiune interioară
r_i, r_e — raza interioară, respectiv raza exterioară a cilindrului
t_i, t_r — durata încălzirii şi respectiv a răcirii
Δt_1 — diferenţă de timp
v_r, v_i — viteza de răcire şi respectiv de încălzire
$v_{i,a}$ — valoarea admisibilă a lui v_i.
v_T — viteza de variaţie a temperaturii
α^T — coeficient de dilatare termică la temperatura T
$\beta = \frac{r_e}{r_i}$
β_k — coeficient efectiv de concentrare la solicitări variabile
γ — coeficient de calitate a suprafeţei
ε — factor dimensional subunitar
μ^T — coeficientul lui Poisson la temperatura T
σ_a — efort unitar admisibil
σ_C — limita de curgere
$\sigma_e(p)$ — efort unitar echivalent determinat de solicitarea la presiune
$\sigma_e(T)$ — efort unitar echivalent din temperatură
$\sigma_e(p, T)$ — efort unitar echivalent din presiune şi temperatură
σ_e — efort unitar echivalent
$\sigma(\Delta T)$ — efort unitar rezultat din diferenţa de temperatură
σ_{-1} — rezistenţa la oboseală la cicluri alternant simetrice

Bibliografie

1. Jinescu, V. V., Păunescu, M., Rev. chim., 26, nr. 7, 1975, p. 582.
2. Jinescu, V. V. Rev. chim., 26, nr. 9, 1975, p. 751.
3. Grass, G., VGB, nr. 56, 1958, p. 338.
4. Pich, R., VGB, nr. 87, 1963, p. 373 şi nr. 88, 1964, p. 53.
5. Ulrich, F., Brennst. — Wärme-Kraft, 18, nr. 1, 1966, p. 8.

LIVIA STRAT
THEODOR ROGOZ

Metode de protecție folosite pentru mărirea rezistenței la pătare a suprafețelor argintate

D.C. 669.22:620.197

Silver anti-tarnish prevention methods refer to:
— workshop air condition; this must be kept as clean as possible.
All materials generating sulfides compounds must be avoided:
— passivating techniques. When selecting them the maintenance of electrical properties have to be taken into account:
— metallic structure. In connection with this, the proper brightening agent must be chosen:
— clean working condition in order to avoid persiration contact.
The results of some tests are further indicated.

Pe suprafața argintului curat, sulful și unii dintre compușii săi formează, în prezența vaporilor de apă, combinații de culoare neagră, care afectează aspectul decorativ și influențează în mod nefavorabil caracteristicile electrice, precum și sudabilitatea. Mecanismul de formare a sulfurii de argint nu este încă elucidat, existînd controverse asupra ipotezei dacă reacția decurge direct lai nterfața argint — atmosferă sau dacă, intermediar, apare un strat de subsulfură de argint, care se combină în continuare cu sulful [1].

Deși sînt atît de cunoscute efectele și implicațiile exploatării aparatelor electrotehnice, electronice sau a celor de telecomunicații în atmosferă impurificată cu compuși de sulf, tehnicienii neglijează uneori cauzele producerii modificărilor de aspect care duc la consecințe destul de neplăcute [1,2].

I. Metodele de protecție a argintului contra pătării

Ca în orice problemă de climatologie tehnică, prevenirea efectului pe care îl are atmosfera asupra argintului trebuie rezolvată fie eliminînd cauzele care duc la sulfurări, fie acoperind suprafața metalică cu un strat care să nu modifice caracteristicile tehnice (de exemplu, rezistența de contact sau sudabilitatea).

1. Eliminarea surselor de compuși cu sulf

1.1. *Macroclimatul*

În marile centre industriale, a prescrie exploatarea aparatelor în atmosferă lipsită de compuși de sulf este practic imposibil. Ceea ce este însă posibil este ca la amplasarea centralelor telefonice sau a fabricilor de produse electrotehnice sau electronice să se evite imediata apropiere de surse active și permanente de degajare a acestor compuși. De asemenea, în cadrul unei uzine, atelierele de argintare, control, montare trebuie astfel amplasate, încît să fie cît mai depărtate de secțiile de unde anumite emanații ar putea să contamineze atmosfera cu hidrogen sulfurat, bioxid de sulf etc.

Determinarea calitativă a hidrogenului sulfurat se face cu aparatură specială, de exemplu cu o pompă aspiratoare, la care se atașează tuburi reactive (denumite dr. Dräger) umplute cu săruri de plumb și sudate la capete.

Pentru analiza cantitativă se aspiră aer în soluții aflate în vase spălătoare, în care, în mod selectiv, hidrogenul sulfurat se combină cu o sare, de metal greu, de exemplu clorură de cadmiu. Se descompune apoi sarea cu un acid, se adaugă iod și se titrează excesul de iod cu tiosulfat de sodiu, în prezența amidonului [3].

Datorită aspectelor prezentate, o primă măsură în acțiunea de protejare a argintului ar fi asigurarea unei atmosfere perfect curate prin ventilație cu aer purificat. Uzinele moderne sînt prevăzute cu uși duble, astfel încît atmosfera din camerele unde se lucrează cu piese argintate să fie ferită de contaminare.

1.2. *Microclimatul*

Dacă atmosfera realizată în incinta încăperilor este purificată și a fost înlăturat pericolul de atac al argintului, atunci închiderea etanșă a subansamblurilor în carcase ar putea fi o soluție ideală pentru exploatarea ulterioară. Prin aplicarea acestei soluții s-a reușit o bună menținere a aspectului, însă au apărut alte fenomene cu efect nefavorabil, specifice tipului respectiv de construcție. Se citează astfel desprinderea unor particule fine din rezistențele și bobinele montajului, care prin încălzire se ridicau, la răcire coborau, mișcarea aceasta, ca într-un tunel, avînd un pronunțat caracter eroziv. Un alt efect nedorit îl constituie acțiunea gazelor azotoase produse prin scînteieri, acestea făcînd ca unele relee produse de o firmă austriacă să fie scoase din funcționare după 10^5 acționări, față de 10^7 cît s-a preconizat la proiectare.

Un alt aspect care nu trebuie neglijat îl reprezintă apariția compușilor de sulf degajați chiar din materialele folosite fie pentru ambalare, fie în construcția

aparatelor electrotehnice sau electronice, cum ar fi: cauciucul, materialele textile, materialele plastice. Acestea pot crea în timp un microclimat mult mai nociv decît macroclimatul de exploatare, accelerînd pătarea argintului. De aceea, înainte de asimilarea acestora în producție, se verifică acțiunea lor, atașîndu-le piese argintate și introducîndu-le apoi în mediu cu căldură și umiditate ridicate [3].

În experimentările efectuate la Institutul de cercetări pentru industria electrotehnică (ICPE) s-au utilizat pentru încercare trei sorturi speciale de cauciuc, elaborate pentru industria electronică, denumite NR1, C24GM și NLA, din care ultimul a produs o pătare completă a suprafeței după 24 de ore, la 60°C și 100% U.R.

Dintr-o altă serie de experimentări comparative, în care s-a încercat comportarea pieselor argintate ambalate în pungi de hîrtie sulfat, folie de polietilenă, hîrtie sulfat cu folie de polietilenă, folie de aluminiu depusă pe suport albit sau suport sulfat s-a observat, după 24 de ore, la 80°C și 95—100% U.R. că piesele și-au menținut aspectul numai în ultimele cazuri, piesele introduse în hîrtia sulfat sau în folii de polietilenă înnegrindu-se complet.

Aceleași fenomene s-au observat și după o perioadă de depozitare de 8 luni în incinta uzinei „Electronica", precum și în incinta ICPE.

Întrucît în fazele interoperaționale este necesară păstrarea în condiții optime a pieselor argintate, acestea se introduc în pungi sau cutii din carton; în acestea există însă un microclimat specific, deci o anumită cantitate de compuși de sulf din atmosferă care în timp produc pătarea argintului. Piesele pot fi menținute nesulfurate pînă în faza de montaj, dacă este posibilă consumarea rapidă a acestor compuși de către o substanță reactivă, imprimată pe o hîrtie specială (o astfel de hîrtie a fost elaborată în Anglia, denumirea ei fiind Nox-Tarnish). În experimentările efectuate la ICPE cu această hîrtie, introdusă în pungi de hîrtie sulfat cu polietilenă sau din folii de aluminiu depuse pe hîrtie sulfat, nu s-au observat modificări ale contactelor argintate după 12 luni de depozitare. Folosind ambalaje permeabile, cum sînt cele din folie de polietilenă, piesele au fost complet înnegrite după aceeași perioadă de încercare [3].

II. Crearea de straturi-barieră

O altă soluție, proprie oricărei probleme de protecție climatică pentru prevenirea pătării argintului, constă în aplicarea unor straturi protectoare, organice sau anorganice. Din prima categorie fac parte unele unsori speciale, cu proprietăți conductoare. (Un asemenea produs este cunoscut sub denumirea de Electrolube, fabricat în Anglia). În încercările efectuate în cadrul unor cercetări din R. F. Germania, a rezultat că eficacitatea unor asemenea unsori dizolvate în tricloretilenă a fost extrem de redusă. În orice caz, dezavantajul cel mai important îl constituie acumularea de praf și de impurități, ceea ce favorizează efectul de „insulă", local fiind scăzută emisia de electroni, ceea ce duce la producerea arcului electric și, implicit, la străpungerea materialelor.

Utilizarea lacurilor este exclusă în electrotehnică sau electronică, acestea avînd caracter electroizolant.

Straturi de natură anorganică se pot depune prin următoarele procedee [4]:

a. *Procedeul chimic.* Se utilizează soluții de săruri de crom hexavalent (bicromați sau cromați), precum și adaosuri care formează complecși cu argintul, ca, de exemplu, cianuri sau compuși amoniacali. Se lucrează la valori de *p*H cuprinse între 7 și 13,5 sau 6,1 și 10,1. Se pot folosi și soluții alcoolice de clorură de staniu cu staniu bivalent, de exemplu 15 g la 1 l metanol. Durata imersiei este de 30 s la 20°C. Sudabilitatea este excelentă, dar rezistența la pătare în încercările în mediu de sultură de sodiu, clorură de amoniu și apă a rost extrem de redusă, așa cum a rezultat din experimentările comparative prezentate în tabelul 1. Pentru a avea o bază de comparație, s-au atribuit valori de la 1 la 4, cu 1 fiind notat cel mai bun în ceea ce privește aspectul și rezultatele măsurătorilor privind rezistența de contact [4].

Tabelul 1

Protecția realizată	Aspect + rezistență de contact
Cromatare electrolitică	2
Cromatare de contact	3
Cromatare chimică	3
Soluție de Sn	4
Vaselină în tricloretilenă	4

b. *Procedeul electrochimic* este cel mai des utilizat, fiind considerat cel mai eficace. Soluțiile de lucru sînt bazate pe cromați sau bicromați alcalini. Densitățile de curent folosite sînt cuprinse între 2,5 și 5 A/dm², timpul de lucru fiind de 1—1 1/2 min. Piesele argintate se conectează la catod, anodul realizîndu-se din oțel inoxidabil. Conținutul de hidroxid se situează între 25 și 50 g/l, ca măsură de siguranță fiind util întotdeauna ca acest adaos să fie în exces. Scăderea sub 13 g/l implică și scăderea rezistenței la degradare a peliculelor obținute. La catod, hidrogenul degajat are tendința de a reduce cromul hexavalent la trivalent, ceea ce face ca la suprafața băii să apară hidroxid de crom. În general, eficiența soluției scade după 3—6 luni, fapt pentru care se recomandă evacuarea ei. Încercările făcute pentru stabilirea eficacității sărurilor elementelor învecinate cu cromul în tabelul lui Mendeleev nu au condus la rezultate pozitive, peliculele fiind intens colorate, iar protecția contra sulfurării nedepășind-o pe aceea conferită de cromați.

O mare importanță în tehnica pasivării cu soluții de cromați o are uscarea pieselor, care trebuie efectuată întotdeauna în aer rece sau la maximum 50°C [5, 6].

c. *Procedeul cu contact.* Soluțiile alcaline de cromați se pot folosi foarte bine pentru pasivarea în tobe, fără curent exterior, a pieselor mici.

Depunerea straturilor de oxizi se bazează pe un cuplu galvanic, care apare între suprafața pieselor și căptușeala tobei, realizată din aluminiu sau zinc [7]. O variantă a acestei metode s-a folosit pentru pasivarea conductoarelor argintate de pe circuitele

imprimate, care nu pot fi imersate, întrucît soluțiile cianurice ar ataca adezivul de lipire a cuprului pe placa de laminat. În acest caz s-a întrebuințat o rolă — ca în cazul vopsirii — avînd atașată o folie de aluminiu. Aceasta se trece pe suprafața laminatelor, menținute chiar la limita suprafeței soluțiilor de pasivări.

Procedeul cataforetic este utilizat la densități de curent de 5—10 mA/dm² pentru depuneri de oxizi de beriliu sau aluminiu. În prealabil, suprafața argintului trebuie activată folosindu-se soluții de cianură de potasiu sau alcool etilic; de exemplu, 20 g/l KCN, 0,1 g/l agent de udare neionic. Se lucrează la 0,5 A/dm², cu agitare catodică, timp de 3 min. Cu timpul, se depune $Be(OH)_2$ fapt ce se poate evita prin adăugarea de diferiți acizi cu conținut de oxigen sau molecule mari organice, care se absorb pe particulele dispersate. Deși rezistența straturilor depuse este excelentă, chiar în cazul cînd piesele au fost impurificate cu transpirație, extinderea acestui procedeu în electrotehnică este exclusă, deoarece suprafețele nu pot fi sudate [7].

2.1. *Metode de încercare*

Dintre multiplele metode de încercare, în tabelul 2 sînt redate cele cu utilizarea cea mai frecventă.

În cadrul cercetărilor efectuate la ICPE s-a realizat o cameră de hidrogen sulfurat cu funcționare în conformitate cu prescripțiile CEI, respectiv 50 p.p.m., timp de 10 zile, pentru a se face ulterior măsurătorile rezistenței de contact și 1 000 p.p.m., timp de 24 ore, pentru stabilirea modificării sau menținerii aspectului [3].

Dintre procedeele prezentate în literatura de specialitate, la ICPE au fost experimentate 6 rețete prin procedeul electrochimic, 3 rețete prin procedeul chimic și 1 prin procedeul cu contact.

S-a stabilit un mod convențional de apreciere a aspectului, prin notarea de la 1 la 4, conform tabelului 3.

Tabelul 2

Mediu agresiv	Condiții de lucru
Hidrogen sulfurat	a) 0,01—0,5% (vol.), 25°C, 20 h b) 50 p.p.m., 25°C, 10 zile c) 1000 p.p.m., 25°C, 24 ore
Amestec de H_2S și NH_3	H_2S 0,5% + NH_3 0,05%, 60—70°C, 1 oră.
Soluție de polisulfură de sodiu	2%; 25°C, 1/2 oră
Amestec de soluție de polisulfură de amoniac și clorură de amoniu.	Na_2S 30 g NH_4Cl 30 g H_2O 20 ml; 20°C, 5—6 min.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 4.

Experimentările s-au efectuat cu o aparatură specială elaborată de ICPE cu care s-a măsurat rezistența de contact după aplicarea unei greutăți de 30 g. Valorile obținute înainte și după expunerea în mediu de hidrogen sulfurat 50 p.p.m. au fost sortate pe domenii, și anume: 10, 10—20, 20—100, 100—1000 mΩ.

Pe fiecare epruvetă s-au făcut 10 măsurători în două planuri, ceea ce a totalizat un număr de 100 de puncte măsurate. Înainte de condiționare, toate valorile au fost situate sub 10 mΩ. După introducerea în camera de încercare, timp de 10 zile, au rezultat valorile grupate după cum se arată în tabelul 5.

Tabelul 3

Nota	Aspectul suprafeței argintate
1	Menținerea aspectului
2	Modificarea nuanței stratului pasiv, ușoară îngălbenire
3	Înnegrire moderată
4	Înnegrire puternică

Tabelul 4

Componentul principal al soluției de pasivare	Procedeul de aplicare	Nota după 24 h în H_2S 1 000 p.p.m.
Cromat de potasiu	Electrochimic	3
Cromat de sodiu	Electrochimic	2
Bicromat de sodiu	Electrochimic	2
Bicromat de potasiu	Chimic	4
Cromat de potasiu	Chimic	4
Bicromat de potasiu	Contact	4

Tabelul 5

Protecția epruvetei măsurate	Număr de puncte măsurate avînd rezistența de contact după condiționare în H_2S, 50 p.p.m., 10 zile			
	10 mΩ	10—20 mΩ	20—100 mΩ	100—1 000 mΩ
Argintare electrochimică	15	24	43	18
Argintare electrochimică, pasivare electrochimică	49	46	3	2

Din datele înregistrate se observă o deplasare a valorilor măsurate pe epruvete pasivate și menținute în hidrogen sulfurat spre domenii cu rezistențe mici de contact (max. 20 mΩ). Valori mai mari de 20 mΩ au fost numai în proporție de 5%, față de 61%, procent înregistrat în cazul argintului nepasivat.

III. Igiena industrială

Un rol extrem de important în realizarea protecției argintului o constituie evitarea atingerii pieselor cu mîna, transpirația umană fiind o soluție de săruri cu conținut de grăsimi, ce favorizează în mod excesiv înnegrirea suprafețelor argintate. în plus, straturile protectoare pasivate sînt sensibile la efectul mecanic al frecării, ceea ce face ca protecția realizată să fie mult diminuată. De aceea, în prezent prescripțiile din uzinele producătoare de piese electronice interzic manipularea pieselor acoperite cu argint și chiar cu aur fără mănuși, pentru montare folosindu-se pensete speciale.

În experimentările efectuate la ICPE s-a observat că suprafeţele argintate şi pasivate îşi menţin aspectul timp de 24 ore după condiţionarea 24 ore în H_2S 1 000 p.p.m. dacă piesele nu au fost atinse cu mîna. În schimb, aplicarea cu un burete a unei soluţii care imită transpiraţia, după aceeaşi perioadă de încercare, a produs o înnegrire vizibilă a locului respectiv, net diferenţiată de restul suprafeţei.

O soluţie ideală de protecţie a argintului contra pătării excesive a locurilor atinse cu mîna o constituie acoperirea cataforetică cu oxizi de beriliu, aceasta avînd însă dezavantajul că se înrăutăţeşte sudabilitatea [5].

IV Modificarea structurii metalice

Într-un procedeu electrolitic modern care se pare că a dat rezultate excepţionale în ceea ce priveşte menţinerea aspectului argintului, se utilizează o sursă de 3—7 A/dm² timp de 5—10 min, ceea ce aduce o modificare a structurii superficiale prin cementare.

Soluţiile sînt încă nebrevetate şi nu sînt date detalii în literatura de specialitate. Un avantaj îl prezintă faptul că nefiind bazate pe soluţii cromice, epurarea apelor este simplă. Ceea ce este interesant de reţinut este stagnarea pătării pe suprafeţele la care înnegrirea a fost amorsată [8].

Îmbunătăţirea rezistenţei la pătare prin modificarea structurii a fost semnalată recent, stabilindu-se mai rezistentă textura 221 + 100 (dublă), decît textura 331 (simplă) [9].

Un alt element care afectează rezistenţa la pătare îl constituie adaosurile de luciu. Din cercetări comparative efectuate cu agenţi de luciu pe bază de sulf, siliciu, seleniu, s-a observat modificarea rezistenţei de contact după încercarea în hidrogen sulfurat, aceasta fiind minimă la argintarea făcută cu agenţi pe bază de sulf, în schimb tendinţa la pătare este cea mai accentuată.

În experimentările efectuate la ICPE, atît în condiţii accelerate de laborator (24 ore cu hidrogen sulfurat 1000 p.p.m.) cît şi în condiţii reale de depozitare (8 luni), s-a observat o pătare a epruvetelor argintate lucios mult atenuată faţă de suprafeţele argintate mat, fenomen consemnat şi în literatura de specialitate.

V Concluzii

Pentru îmbunătăţirea rezistenţei la pătare a argintului, trebuie luate măsuri ce privesc: mediul ambiant; tehnologia de argintare; pasivarea ulterioară argintării; ambalarea etanşă; igiena muncii; modificarea structurii.

Toate aceste măsuri luate individual nu fac însă decît să întîrzie (temporar) sulfurarea argintului, pe perioade mai lungi sau mai scurte, în funcţie de eficacitatea procedeului. De aceea, numai o combinare a tuturor factorilor poate duce la rezultate care să satisfacă exigenţele din ce în ce mai ridicate ale tehnicii mondiale în ceea ce priveşte fiabilitatea.

Bibliografie

1. Kromrey, G. G., Inf. Klimaschutz, nr. 2, 1963, p. 60—64.
2. Elliot, J. F., Corrosion Prevention Control nr. 4, aug. 1969, p. 12—15.
3. Strat, L., Îmbunătăţirea la pătare în mediu impurificat cu hidrogen sulfurat, a contactelor argintate. Lucrare ICPE, 1972.
4. Keil, A., Metall, nr. 6, 1976, p. 592—598.
5. Hasko, F., Galvanotechnik, nr. 11, 1972, p. 884—888.
6. Rotweiler, L., Galvanotechnik, nr. 3, 1971, p. 208—210.
7. Goldie, W., Electroplating and Metal Finishing, nr. 1, 1969, p. 13—17.
8. Bacquias, G., Galvano, 1970, nr. 406, p. 901—906.
9. Mosle, V., Metalloberfläche, 1970, nr. 2, p. 37.

* * *

brevet

CATALIZATOR PENTRU DESHIDRATAREA ALCOOLILOR

Brevet R.S.R. nr. 60389

Invenţia se referă la un catalizator pentru deshidratarea alcoolilor la compuşii vinilici respectivi, în special pentru deshidratarea metilfenilcarbinolului la stiren.

Catalizatorul este alcătuit din alumină, amestec de alumină şi bioxid de titan şi posedă, conform invenţiei, o porozitate de peste 65%, avînd o structură predominant macroporoasă, cu peste 50% din pori cu raze mai mari de 300 Å.

Avantaje:

— productivitate ridicată pe unitate de volum de catalizator;

— tehnologie simplă de preparare, aparatură convenţională;

— selectivitate ridicată în procesul de deshidratare şi, ca urmare, consum specific redus de materie primă.

Dosar nr. 73650
Data înregistrării: 30.01.1973
Data publicării: 30.03.1976
Int. cl.: B 01 J 21/06
Cl.: 12 g, 4/01

Autori:
Chim. Georgeta Csomontanyi
Chim. Alexandru Panovici
Titular:
Institutul de cercetări şi proiectări rafinării şi instalaţii petrochimice, Ploieşti

FLORIN BEJAN
VIORICA MERCEA
LIDIA BALABAN

Aspecte ale comportării la coroziune a tablelor subțiri din oțel inoxidabil de tip 18—8 stabilizat cu titan

D.C. 620.193 : 669.14.018.8

The paper presents some corrosion resistance characteristics of Romanian-made thin sheets made of stainless steel of the 18—8 type allied with titanium. Some information is given concerning the behaviour to general corrosion in several media of the chemical industry, the behaviour to intergranular corrosion in two standard testing media as a function of various factors (sensitivization temperature, soaking time, cooling speed at hardening etc.), the behaviour to fissured corrosion under stress and the influence of a stress-relieving treatment.

Oțelurile inoxidabile sînt oțeluri aliate create în ideea obținerii unor proprietăți sporite de rezistență la coroziune. Aceste proprietăți se datoresc în principal prezenței cromului, care participă în compoziția lor cu o proporție de minimum 12% Cr. Conform teoriilor clasice, acțiunea cromului se datorește formării pe suprafața metalului a unui strat extrem de subțire de oxid, impermeabil în mediul corosiv, strat ce apare în prezența mediilor oxidante [1, 2].

Prezența nichelului conferă oțelului o rezistență mărită în medii slab oxidante sau neoxidante, determină modificări structurale, acesta dobîndind pe lîngă rezistență la coroziune, caracteristici superioare de ductibilitate, rezistență mecanică la cald și sudabilitate [1, 3].

Cromul și nichelul constituie cele două elemente principale de aliere a oțelurilor inoxidabile.

Pe lîngă aceste elemente în scopul obținerii proprietăților dorite, oțelurile inoxidabile mai pot conține elemente ca molibden, cupru, azot, siliciu, aluminiu, titan, niobiu, tantal etc. [3].

Alierea oțelurilor duce la o creștere a rezistenței la coroziune, dar această măsură nu poate rezolva total problema. În contact cu medii puternic agresive, cum sînt cele din industria chimică, oțelurile inoxidabile sînt expuse diferitelor forme de coroziune care determină distrugerea lor mai mult sau mai puțin accentuată.

Fenomenul de coroziune, după cum se știe, este un fenomen complex de natură chimică sau electrochimică, la inițierea și desfășurarea acestuia concurînd o serie de factori legați atît de mediul corosiv, cît și de metal ca atare [2, 4—6].

Fenomenele de coroziune frecvent întîlnite în cazul oțelurilor inoxidabile sînt cele de coroziune generală, intergranulară sau fisurantă sub tensiune. În acest context, în această lucrare sînt prezentate primele rezultate legate de rezistența la coroziune, obținute pe table subțiri din oțel inoxidabil românesc de tip 18—8 stabilizat cu titan (W. 4541 conform DIN 17.400 sau V_2A extra corespunzător 7 TNC 180 STAS 3583-64), studiate în comparație cu produsul similar din import.

Aspecte legate de coroziunea generală

Rezultatele determinărilor pentru stabilirea vitezelor de coroziune generală, a tablelor subțiri din oțel inoxidabil indigen de tip 18—8 aliat cu titan, au indicat o comportare similară a acestora cu cele de fabricație străină, ambele produse fiind în stare călită de la 1100°C.

Rezultatele arată o rezistență la coroziune pentru aceste table astfel:

a) foarte bună în medii de: acid sulfuric 96% (temperatură ambiantă); acid azotic concentrat max. 30% sau concentrație mare (67%) (temperatura de fierbere); acid fosforic pur, concentrație 40% (temperatură de fierbere); acid acetic concentrat 20% (temperatură ambiantă); amestec de 80% H_2SO_4 + 0,3% HCl; medii alcaline: de hidroxid de sodiu concentrație maximă încercată 30% NaOH; amoniac 25% (temperatură ambiantă); soluție de săruri la temperatura ambiantă: clorură de sodiu max. 10% NaCl; sulfat feros conc. 10%; sulfat de aluminiu 10%; trifluorură de aluminiu cristale.

b) rezistență satisfăcătoare pentru medii de: acid sulfuric conc. max. 20% (temperatură ambiantă); acid sulfuric oleum 20% SO_3 (temperatură ambiantă); acid azotic conc. 40—60% (temperatură de fierbere); acid clorosulfonic 100% (temperatură ambiantă (30% acid sulfuric + 25% acid azotic și 20% acid sulfuric + 0,5% acid azotic); fosfat dicalcic cristale umede.

c) rezistență necorespunzătoare pentru medii de: acid sulfuric conc. 40—60% (temperatura ambiantă); acid fosforic pur conc. peste 50% H_3PO_4 (temperatura de fierbere); acid clorhidric (temperatură ambiantă).

În figurile 1 și 2 sînt indicate variațiile vitezelor de coroziune în timp pentru acid azotic și acid fosforic (neimpurificat) la diferite concentrații la temperatura de fierbere, iar în figura 3 pierderile în greutate și vitezele de coroziune pentru acid sulfuric de diferite concentrații la temperatura ambiantă.

Din cele prezentate reiese influența concentrației și a temperaturii mediului asupra vitezei de coroziune generală a tablelor subțiri din oțeluri inoxidabile indigene de tip 18—8 aliate cu titan.

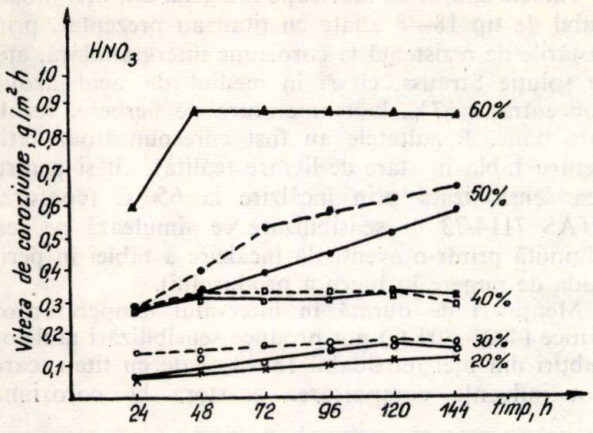


Fig. 1. Variația vitezelor de coroziune pentru tabla subțire de fabricație indigenă din oțel 18—8 stabilizat cu titan în mediu de acid azotic de diferite concentrații la temperatura de fierbere.

——— în stare călită de la 1100°C; — — — în stare călită de la 1100°C și sensibilizată prin încălzire la 650°C cu menținerea 15 min/mm grosime.

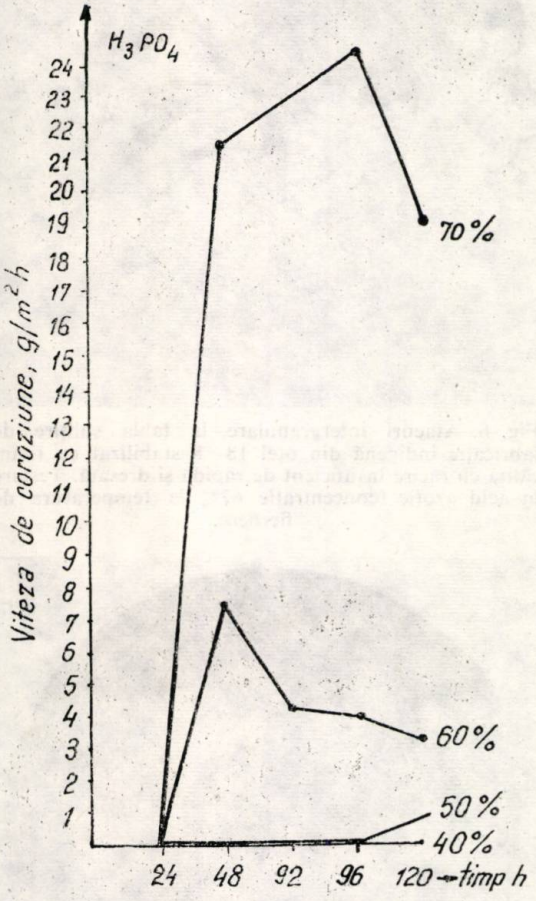


Fig. 2. Variația vitezelor de coroziune pentru tabla subțire de fabricație indigenă din oțel 18—8 stabilizat cu titan în mediu de acid fosforic de diferite concentrații la temperatura de fierbere.

Concentrația și temperatura mediului nu sînt singurii factori care pot determina o comportare diferită la coroziune generală a tablelor subțiri luate în considerare.

Factorii care influențează comportarea la coroziune generală sînt în general factori care prin acțiunea lor determină modificări structurale. Dintre aceștia se amintesc: dresarea (reducerea de circa 1% la fiecare trecere aplicată în vederea obținerii luciului la table), precipitările de carburi ca urmare a menținerii în zona de 400—800°C, recoacerile de recristalizare etc.

În figura 4 sînt indicate variațiile pierderilor în greutate și a vitezelor de coroziune a acestor table, în diferite variante, în acid azotic de concentrație 67% HNO_3 la temperatura de fierbere.

Aspecte legate de coroziunea intergranulară

Coroziunea intergranulară este o formă de coroziune des întîlnită la oțelurile inoxidabile. Acest tip de coroziune prin modul de localizare al atacului, limita grăunților cristalini, este un gen de coroziune periculos provocînd numeroase neajunsuri celor care utilizează oțelurile respective.

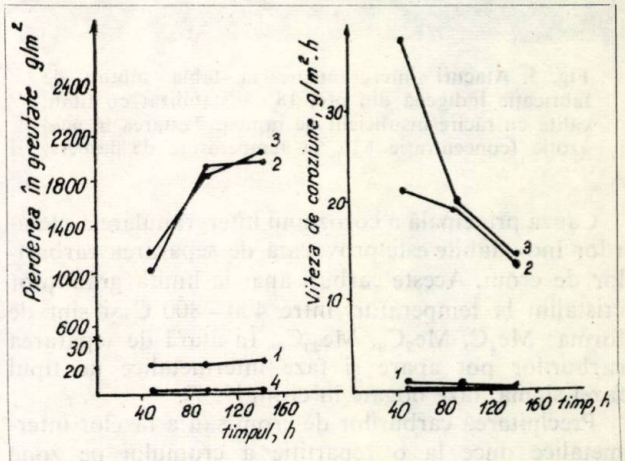


Fig. 3. Variația pierderilor în greutate și a vitezelor de coroziune pentru tabla subțire de fabricație indigenă din oțel 18—8 stabilizat cu titan în mediu de acid sulfuric de diferite concentrații la temperatura ambiantă:

a. H_2SO_4: *1* — 5% H_2SO_3, *2* — 40% H_2SO_3, *3* — 50% H_2SO_4, *4* — conc. (95% H_2SO_4) *b.* H_2SO_3, *5* — % H_2SO_3, *2* — 10% H_2SO_3 — *3* — 50% H_2SO_4, *4* — conc. (95% H_2SO_4)

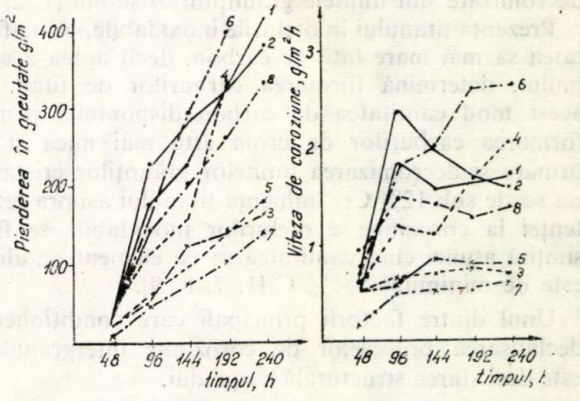


Fig. 4. Variația pierderilor în greutate și a vitezelor de coroziune pentru tabla subțire de fabricație indigenă din oțel 18—8 stabilizat cu titan, în diferite variante, în mediu de acid azotic (concentrație 67% HNO_3):

a. 1 — laminat; *2* — laminat + stabilizat; *3* — călit; *4* — călit + stabilizat; *5* — redresat; — *6* redresat + stabilizat *7* — dresat; *8* — dresat + stabilizat; *b. 1* — laminat; *2* — laminat + stabilizat; *3* — călit + stabilizat; *4* — călit + stabilizat; *5* — redresat; *6* — redresat + stabilizat; *7* — dresat; *8* — dresat + stabilizat.

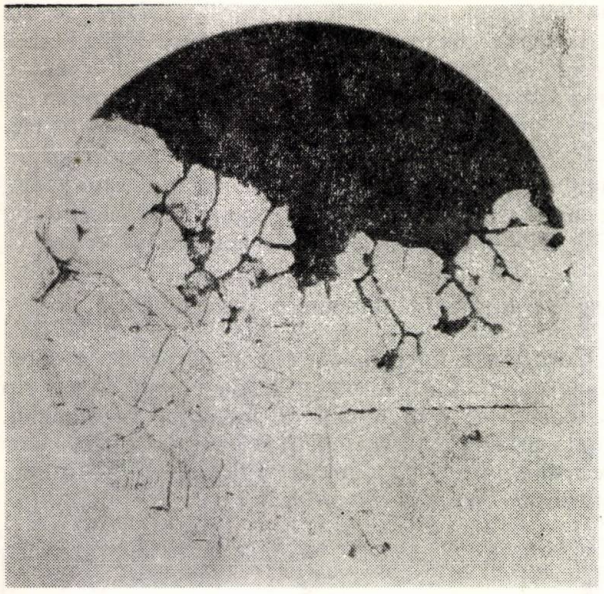


Fig. 5. Atacuri intergranulare la tabla subțire de fabricație indigenă din oțel 18—8 stabilizat cu titan, călită cu răcire insuficient de rapidă. Testarea în acid azotic (concentrație 67% la temperatura de fierbere.

Cauza principală a coroziunii intergranulare a oțelurilor inoxidabile este provocată de separarea carburilor de crom. Aceste carburi apar la limita grăunților cristalini la temperaturi între 400—800°C și sînt de forma: Me_4C, Me_7C_3, $Me_{23}C_6$. În afară de separarea carburilor pot apare și faze intermetalice de tipul fazei sigma, faze bogate în crom [1, 7].

Precipitarea carburilor de crom sau a fazelor intermetalice duce la o repartiție a cromului pe zone determinînd apariția de zone îmbogățite în crom și zone sărăcite în crom. Acest fapt permite înregistrarea pe suprafața metalului în contact cu mediul redox a unor potențiale diferite și prin aceasta funcționarea pilelor de coroziune. Localizarea atacului are loc în zonele decromizate care au un potențial mai electronegativ în raport cu zonele bogate în crom. Zonele decromizate sînt limitele grăunților cristalini [1, 2, 7].

Prezența titanului în oțelurile inoxidabile, prin afinitatea sa mai mare față de carbon, decît aceea a cromului, determină formarea carburilor de titan. În acest mod cantitatea de carbon disponibilă pentru formarea carburilor de crom este mai mică și ca urmare și decromizarea limitelor grăunților cristalini nu scade sub 12% Cr. Influența titanului asupra rezistenței la coroziune a oțelurilor inoxidabile se face simțită atunci cînd cantitatea sa ca element de aliere este de minimum $5 \times \%$ C [1, 7, 8, 9].

Unul dintre factorii principali care condiționează declanșarea proceselor de coroziune intergranulară este deci starea structurală a oțelului.

Rezistența la coroziune a produsului luat în studiu a fost cercetat în două medii corosive, în conformitate cu STAS 7114-73: soluția Strauss (acid sulfuric și sulfat de cupru) și soluția de acid azotic 67%, ambele la temperatura de fierbere.

Tratamentele termice studiate au fost atît cele prevăzute de STAS-ul amintit, cît și sensibilizări de durată în intervalul de temperatură 400—800°C.

Tablele subțiri de fabricație indigenă din oțel inoxidabil de tip 18—8 aliate cu titan au prezentat, prin testările de rezistență la coroziune intergranulară, atît în soluție Strauss, cît și în mediul de acid azotic concentrație 67%, la temperatura de fierbere, rezultate bune. Rezultatele au fost corespunzătoare atît pentru tabla în stare de livrare (călită), cît și pentru cea sensibilizată prin încălzire la 650°C (conform STAS 7114-73 — sensibilizare ce simulează pe cea obținută printr-o eventuală încălzire a tablei în perioada de punere în lucru a produsului).

Menținеri de durată în intervalul temperaturilor critice (400—800°C) pot produce sensibilizări tablelor subțiri din oțel inoxidabil 18—8 aliate cu titan, care pot influența comportarea acestora la coroziune

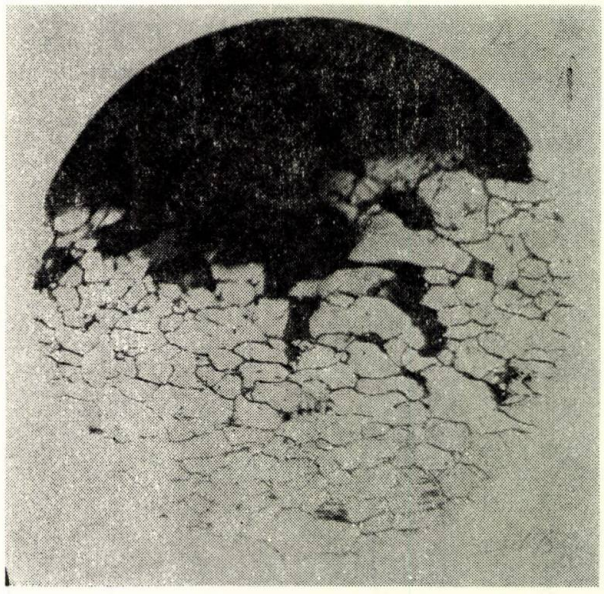


Fig. 6. Atacuri intergranulare la tabla subțire de fabricație indigenă din oțel 18—8 stabilizat cu titan, călită cu răcire insuficient de rapidă și dresată. Testare în acid azotic (concentrație 67% la temperatura de fierbere.

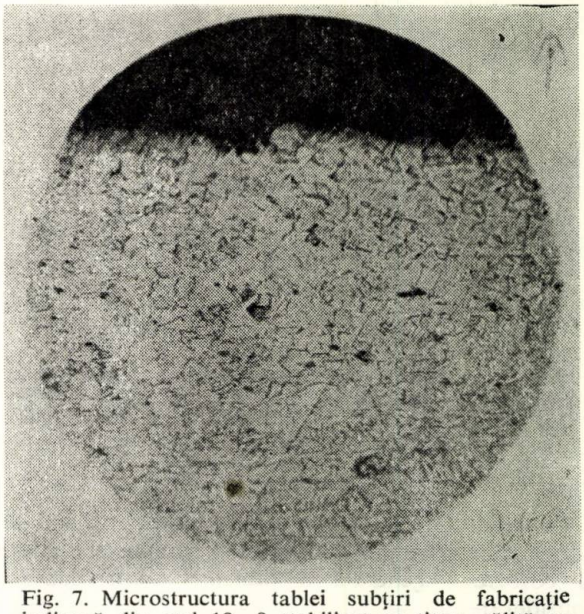


Fig. 7. Microstructura tablei subțiri de fabricație indigenă din oțel 18—8 stabilizat cu titan, călită cu răcire suficient de rapidă, după testare în acid azotic (concentrație 67%) la temperatura de fierbere.

intergranulară. Aceste sensibilizări pot proveni în principal prin următoarele procese: la tratarea tablelor, printr-o răcire lentă la călire; încălziri de durată în zona temperaturilor 400—800°C; prin operații de prelucrare; încălziri de durată în zona de temperatură 400—800°C, prin exploatarea utilajelor sau instalațiilor fabricate din această tablă în acest interval de temperaturi.

În figurile 5, 6 și 7 sînt redate coroziuni intergranulare pe tablă din oțel 18—8 aliate cu titan sensibilizată ca urmare a unei menținеri prelungite în intervalul 400—800°C, printr-o călire, cu răcire insuficient de rapidă. Testarea rezistenței la coroziune intergranulară pe tablele astfel sensibilizate s-a făcut în acid azotic concentrat (67% HNO_3).

Din cele arătate se desprinde concluzia că acest test poate servi drept criteriu pentru aprecierea calității tablei din oțel inoxidabil 18—8 stabilizat cu titan, știindu-se faptul că tabla de acest gen corect călită, trebuie să reziste încercărilor acestui test.

Pentru evitarea unor accidente datorită unei sensibilizări avansate a tablelor din oțel inoxidabil de tip 18—8 stabilizate cu titan, fie în urma unei încălziri de durată prin operații de prelucrare sau ca urmare a exploatării utilajului la o temperatură din domeniul temperaturilor critice, trebuie avută în vedere sensibilizarea acestora, la temperaturi din intervalul 400—800°C, funcție de timpul de menținere. Cunoașterea domeniului de sensibilizare, are o mare importanță practică pentru a se putea folosi fără risc aceste table.

În cazul tablelor de fabricație indigenă din oțel inoxidabil 18—8 stabilizat cu titan, experimentările au pus în evidență sensibilizări la temperaturi de 550°C începînd cu menținеri de cîteva ore și la 500°C cu menținеri timp de minimum 30 de ore.

Aspecte ale coroziunii fisurante sub tensiune

Coroziunea fisurantă sub tensiune, este rezultatul acțiunii concomitente a doi factori: factorul chimic (mediul agresiv) și factorul mecanic (tensiunile interne, presiunea) și face parte din categoria coroziunilor periculoase.

Acțiunea simultană a acestor doi factori determină ca atacul să cuprindă atît zona intergranulară, cît și grăunții cristalini propriu-ziși [10].

Tablele subțiri din oțel inoxidabil 18—8 aliat cu titan sînt sensibile la această formă de coroziune. Testele efectuate în mediul specific de testare a rezistenței la coroziune fisurantă sub tensiune — clorură de magneziu la temperatura de fierbere (154°C) au arătat că la tensionări chiar de 5 kgf/mm² apar fisuri.

În preocupările noastre a fost și urmărirea influenței unor tratamente termice pentru îmbunătățirea rezistenței la coroziune fisurantă sub tensiune. Astfel s-a găsit că un tratament termic aplicat la 870°C, cu efect de detensionare a mărit substanțial rezistența la coroziune fisurantă a tablelor luate în considerare.

Epruvetele de tablă îndoite în U, tensionate peste limita de curgere, cărora li s-a aplicat acest tratament termic au rezistat condițiilor de testare amintite.

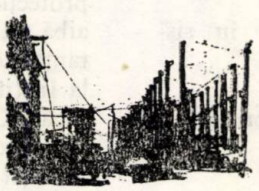
Concluzii

Comportarea la coroziune a tablelor subțiri din oțel inoxidabil 18—8 aliat cu titan indiferent de domeniul de utilizare este influențată de factori care prin acțiunea lor determină modificări structurale. În acest sens un rol important revine tratamentelor termice care se aplică acestor table, tratamente care alese în mod judicios pot determina o creștere a rezistenței la coroziune a acestora.

Tablele subțiri fabricate în țară din oțel 18—8 stabilizat cu titan, călite în mod corespunzător, au proprietăți de rezistență la coroziune similare cu a tablelor subțiri de același tip din import.

Bibliografie

1. Colombier, L., Aciers inoxidables, aciers refractaires, Ed. Dunod, Paris, 1965.
2. France, W. D., Green, N. D. Corrosion Science, **8**, nr. 1, 1968, p. 9—19.
3. Guleaev, P. Metalurgie fizică, Ed. tehnică, București, 1954.
4. Pourbaix, M. Corrosion, **26**, nr. 10, 1970, p. 431—438.
5. Keller, H. Archiv für das Eisenhutten Wessen, **45**, nr. 9, 1974, p. 611—621.
6. Herbsleb, G., Schwaab, P., Archiv für das Eisenhutten Wessen, **44**, nr. 3, 1973, p. 211—217.
7. Cihal, V., Corrosion Traitements-Protection-Finition., **18**, nr. 7, 1970, p. 441—453.
8. Levin, I. A., Kolosina, E. M. Metalovedenie i termicescaia a obrabotca metallov, nr. 7, 1967, p. 35—37.
9. Jeltova, G. A., Belinki, A. L., Metalovedenie i termicescaia obrabotca metallov, nr. 4, 1973, p. 12—14.
10. Rhodes, P. R. Corrosion, **25**, nr. 11, 1969, p. 462—472.



LILIANA OPREAN
VIORICA PETRESCU
VLADIMIR DODON
FLORINA GRIGORESCU
GEORGETA FONTANELA
MARIA CRĂCIUN
OTILIA HERȘCU

Protecția pieselor metalice în timpul transportului și depozitării

D.C. 620.197

In the paper are indicated the factors which decide in the choice of protective and conservating materials and methods, used for metallic parts and aggregates. The anticorrosive properties and compatibility of protective materials (oils and papers) and auxiliary materials are also presented.

Paralel cu creșterea potențialului industrial și lărgirea relațiilor comerciale, cresc și se diversifică problemele legate de protecția utilajelor și produselor industriale față de agresivitatea factorilor climatici, care, în țările cu zone tropicale, diferă ca intensitate și, uneori, ca natură de factorii din climatul temperat.

Rolul funcțional al piesei, durata ei și factorul economic determină tipul acoperirilor de protecție, stabilind dacă acestea trebuie să fie permanente sau temporare.

În categoria acoperirilor permanente sînt incluse vopsirile, depunerile anorganice metalice și nemetalice, placările cu materiale plastice etc., care trebuie să asigure protecția piesei atît în timpul transportului și depozitării, cît și al funcționării.

Acoperirile denumite „temporare" sînt utilizate pentru protecția pieselor care din motive funcționale nu pot fi acoperite definitiv, protecția extinzîndu-se numai pe perioada transportului și depozitării, de exemplu: rulmenți, bile de rulmenți, diferite piese de la angrenaje, care în timpul funcționării sînt imersate în uleiuri sau unsori etc.

Aceste protecții au fost denumite „temporare" nu din cauza eficacității de scurtă durată, ci datorită faptului că pot și trebuie să fie ușor de îndepărtat, suprafețele pe care au fost aplicate recăpătîndu-și ușor și rapid starea inițială.

Pentru realizarea protecției temporare se folosesc două tipuri de materiale:

— materiale principale cunoscute în general sub denumirea de mijloace de protecție;

— materiale auxiliare.

Sînt rare cazurile cînd mijloacele de protecție se utilizează ca atare. În general, în practică ele se utilizează combinate cu materialele auxiliare în sisteme de protecție (sisteme de conservare).

La alegerea mijloacelor de protecție și a sistemelor de conservare trebuie să se țină seamă de o serie de factori, și anume:

a) natura metalului din care se execută piesa;
b) condițiile de transport și depozitare;
c) durata protecției;
d) compatibilitatea materialelor utilizate în sistemul de conservare;
e) forma și numărul pieselor;
f) starea suprafeței metalice înainte de protejare;
g) materialele auxiliare;
h) metoda de îndepărtare.

a. Metalul de bază al piesei constituie factorul determinant în alegerea mijlocului de protecție. Utilizarea unui mijloc de protecție necorespunzător poate să ducă nu numai la o protecție insuficientă, dar și la o degradare totală a pieselor, datorită acțiunii corosive exercitate de acestea, de exemplu, inhibitorul volatil de coroziune, DICHAN (azotit de diciclohexilamină) provoacă o coroziune puternică a cuprului și a aliajelor din cupru.

b. Condițiile de transport și depozitare, sau, mai precis, agresivitatea mediului ambiant sînt determinate de factorii climatici care pot interveni la un moment dat: umiditatea, temperatura aerului, precum și prezența unor particule străine în atmosferă, ca, de exemplu:

— aerosolii de clorură de sodiu, prezenți în permanență în climatul marin, specifici transportului pe mare sau depozitării mărfurilor în docurile din porturi;

— bioxidul de sulf, specific microclimatului industrial, care poate să afecteze suprafețele metalice în timpul uzinării sau al depozitării interoperații.

c. Durata protecției sau, mai precis, eficacitatea anticorosivă a mijlocului de protecție nu poate fi indicată cu precizie, ea depinzînd foarte mult de sistemul de conservare în care este inclus și de condițiile de depozitare. Selecționarea unui mijloc de protecție se poate face pe baza: [1, 2, 3, 4]:

— încercărilor accelerate de laborator, comparativ cu un alt mijloc de protecție a cărui comportare, în anumite condiții de depozitare, este deja cunoscută, cu extrapolare la condițiile de utilizare;

— în condițiile reale ale microclimatului în care se va folosi. Deoarece încercările de coroziune efectuate cu un produs nu pot cuprinde toate cazurile apărute în practică, în prescripțiile de utilizare a mijloacelor de protecție sînt indicate intervale de protecție.

d. Compatibilitatea materialelor utilizate în sistemele de conservare. Alegerea unor mijloace de protecție și a unor materiale auxiliare care să nu aibă un efect antagonist este de o foarte mare importanță. Astfel, la încercările de coroziune efectuate la Institutul de cercetări pentru industria electrotehnică (ICPE) cu produse realizate în țară de Institutul de cercetări și proiectări pentru rafinării și petrol—Ploiești (ICPRP) și Institutul de cercetări și proiec

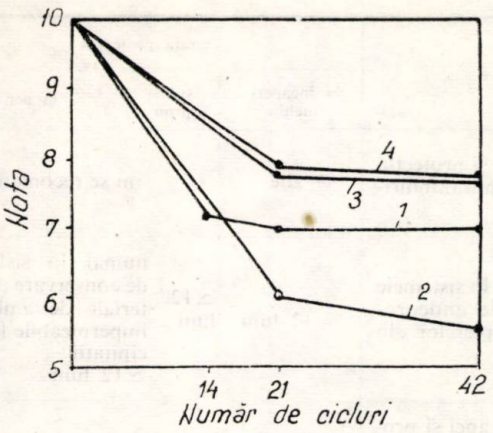


Fig. 1. Compatibilitatea dintre produsul de protecție și hîrtia anticorozivă:
1 — produs UP_7 + hîrtie anticorosivă tip D3/2; *2* — produs C2 + hîrtie anticorosivă tip D3/2; *3* — produs UP_7 + hîrtie anticorosivă tip Hacor; *4* — produs C2 + hîrtie anticorosivă tip Hachor

tări pentru celuloză și hîrtie (ICPCH) s-a ajuns la concluzia că mijloacele de protecție care au ca inhibitor amida acidului oleic nu sînt compatibile cu produsele care conțin benzotriazol.

În diagrama din figura 1 se poate urmări influența negativă exercitată de hîrtia anticorosivă tip D3 (cu inhibitor benzotriazol) asupra sistemului de conservare cu produsul C_2, care prezintă o compatibilitate perfectă cu hîrtia tip Hacor.

Tot din această diagramă se poate observa compatibilitatea perfectă a ambelor tipuri de hîrtie cu mijlocul de protecție simbolizat cu UP_7.

e. Forma și numărul pieselor constituie un alt parametru care trebuie luat în considerare la alegerea mijloacelor de protecție, dat fiind că acestea determină și posibilitatea de aplicare. De exemplu, pe piesele cu configurație complicată nu se pot aplica la rece unsorile consistente, deoarece nu există siguranța unei aplicări uniforme a mijlocului de protecție.

La piesele cu suprafață mare — tole, axe — este indicat să se aleagă produsele de protecție care pot fi aplicate prin pulverizare sau pensulare.

f. Starea suprafeței metalului înainte de aplicarea protecției. În afara de gradul de acuratețe al suprafeței metalice, a cărui acțiune este binecunoscută de specialiști, se consideră că este necesar să se scoată în evidență influența exercitată de gradul de rugozitate al suprafeței metalice și de prezența unor straturi care au un rol slab protector. Cu cît rugozitatea unei suprafețe metalice scade, cu atît eficacitatea anticorosivă a mijlocului de protecție crește.

În tabelul 1 se poate observa că prin aplicarea produsului C_2 pe piese din oțel brunate, eficacitatea anticorosivă a sistemului de conservare realizat crește.

g. Materialul auxiliar joacă un rol foarte important în sistemul de conservare realizat. Acesta poate influența pozitiv (prin mărirea gradului de ecranare a suprafeței metalice față de factorii climatici), dar și negativ, prin substanțele pe care le pot degaja n anumite condiții.

Tabelul 1

Starea suprafeței	Spălarea	Conservarea	Ambalarea	Comportare după 42 de cicluri la temperaturi și umiditate ridicată***
Piese brunate*	S_1	C_2	Hîrtie sulfat căşerată cu folie de polietilenă	8
Piese nebrunate**	S_1	C_2	Hîrtie sulfat căşerată cu folie de polietilenă	7

* Provenite de la întrep. de unelte și scule-Brașov
** Note stabilite în funcție de coroziunea apărută pe suprafața metalică.

Tabelul 2

INFLUENȚA MATERIALELOR AUXILIARE

Produsul de spălare	Produsul de conservare	Ambalarea în hîrtie Hacor folie de polietenă	Material de umplutură	Comportare la cald-umed*	
				21°C	42°C
S_1	C_2	+	talaș	7	7
S_1	C_2	+	hîrtie sulfat	8	8

* Nota obținută în funcție de coroziunea apărută pe suprafața meta lică.

După cum se poate observa din tabelul 2, utilizarea talașului ca material de umplutură duce la scăderea eficacității anticorosive a sistemului de conservare [5].

h. *Metoda de îndepărtare (deconservare).* La alegerea mijloacelor de protecție de tipul unsorilor, cerurilor, trebuie să se țină seama de ușurința cu care acestea pot fi îndepărtate de pe suprafața metalică, în special după perioade lungi de depozitare. În normele americane, MIL pe lîngă încercările uzuale de stabilire a eficacității anticorosive, există și un test de îmbătrînire artificială a peliculelor organice petroliere în vederea stabilirii ușurinței de deconservare [4].

Unsorile, cerurilor, uleiurilor, folosite ca mijloace de protecție, pot fi îndepărtate cu solvenți organici, soluții alcaline sau jeturi de abur. În general, sînt preferați solvenții organici.

Avînd în vedere complexitatea factorilor care pot acționa asupra eficacității anticorosive a unui sistem de protecție, trebuie să se acorde o mare atenție alegerii mijloacelor și materialelor auxiliare; este de preferat consultarea specialiștilor din acest domeniu.

Pentru a veni în ajutorul specialiștilor din fabrici, în această lucrare se prezintă o parte din mijloacele de protecție și materialele auxiliare realizate în țară, ca urmare a colaborării dintre ICPE, ICPRP—Ploiești, uzina „Rulmentul" și ICPCH.

Mijloacele de protecție realizate au fost grupate în trei categorii:
— produse de spălare—protecție între operații;
— produse de conservare finală;
— hîrtii anticorosive.

În tabelul 3 sînt prezentate produsele de spălare-protecție, cu precizări asupra metodei de aplicare

î

Tabelul 3

Nr. crt.	Produsul de spălare	Metode de aplicare	Recomandări de utilizare	Durata protecției		
				în încăperi închise	sub șopron	în aer liber
1.1	S_1	*Imersare* în special pentru piesele care pe lîngă operația de spălare-curățire necesită și îndepărtarea apei de pe suprafețele metalice *Pulverizare*. Numai în cazul în care nu poate fi folosită imersarea	Pentru spălarea, îndepărtarea și protecția interoperații a pieselor și subansamblurilor din oțel	7 zile	nu se recomandă	
1.2			Ca mijloc de spălare-protecție în sistemele de conservare finală cu hîrtie anticorosivă (tip Hacor și tip D) a pieselor din oțel	> 12 luni	≃12 luni	numai în sistemele de conservare cu materiale de ambalare impermeabile la precipitații ≃12 luni
2.1	S_2	*Pensulare*. Numai în cazul în care nu poate fi folosită imersarea	Pentru spălarea-îndepărtarea apei și protecția interoperații a pieselor și subansamblurilor din oțel	14 zile	nu se recomandă	
2.2			Ca mijloc de protecție în sistemele de conservare finală cu hîrtie anticorosivă tip Hacor a pieselor din oțel	Idem pct. 1.2	Idem pct. 1.2	
3.1	S_3		Pentru spălarea-îndepărtarea apei și protecția interoperații a pieselor și subansamblurilor din oțel, cupru și aliaje din cupru	14 zile	nu se recomandă	
3.2			Ca mijloc de spălare și protecție în sistemele de conservare finală cu hîrtie anticorosivă tip Hacor și tip D a pieselor și subansamblurilor din oțel, cupru și aliaje din cupru	Idem pct. 1.2	Idem pct. 1.2	

și a duratei de protecție, în funcție de condițiile de transport și depozitare. De asemenea, este prezentat și domeniul de utilizare a acestora.

Produsele de protecție finală selecționate pe parcursul experimentărilor, cu o eficacitate anticorosivă ridicată, sînt prezentate în tabelul 4.

Produsul C_2, deși are o eficacitate anticorosivă ridicată, nu poate fi utilizat în toate cazurile datorită acțiunii negative față de cupru și aliajele din cupru. Trebuie menționat faptul că acest produs prezintă avantajul de a fi compatibil cu unsoarea de funcționare, nemaifiind necesară operația de deconservare.

Fluidul UP_7 este un produs uleios, cu eficacitate anticorosivă ridicată, atît față de oțel, cît și față de cupru. Acest produs s-a realizat în vederea înlocuirii unor produse din import, provenite de la firma Koyo — Japonia. Eficacitatea anticorosivă ridicată a acestui produs, a fluidului de spălare S 3 a și a produsului de protecție finală V3 a fost confirmată și de laboratoare din Japonia.

Prin utilizarea produselor C_2 și UP_7 — în sisteme de conservare cu hîrtie anticorosivă, se ajunge la o dublare a eficacității anticorosive.

Experimentările în vederea selecționării produselor de protecție s-au efectuat în aceleași condiții de laborator cu produsele din import, bineînțeles cu o verificare ulterioară, în condiții reale de depozitare.

În diagrama din figura 2 sînt prezentate rezultatele obținute privind comportarea la temperatură și umiditate ridicată a produselor realizate în cadrul acestor cercetări și a produselor din import.

După cum reiese din această diagramă, produsele obținute au aceeași eficacitate anticorosivă cu a produselor provenite de la firme cu renume: Tectyl, Koyo și uneori chiar superioară, de exemplu, față de cele de la Shell.

Un al treilea grup de mijloace de protecție experimentat a fost cel al hîrtiilor anticorosive. S-au selecționat două tipuri de hîrtie anticorosivă: Hacor și D. Hîrtia tip Hacor are inhibitorul (azotit de diciclohexilamină) înglobat într-o pastă aplicată pe un

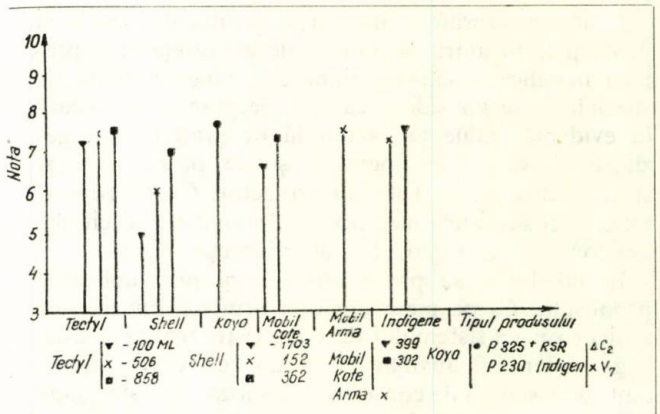


Fig. 2. Comportarea la temperatură și umiditate radicală a produselor de conservare realizate în țară, comparativ cu a celor din import.

Tabelul 4

Nr. crt.	Produsul de protecție	Metoda de aplicare	Recomandări de utilizare	Durata protecției, luni		
				în încăperi închise	sub șopron	în aer liber
1	Fluidul C_2	Imersare Pulverizare Pensulare	Ca mijloc de protecție în sistemele de conservare finală, cu hîrtie sulfat căşerată cu polietilenă (sau folie de polietilenă), a pieselor şi subansamblurilor din oţel	12—16	—12	Numai în sistemele de conservare realizate cu ambalaje etanşe la precipitaţii 12
2			Ca mijloc de protecție în sistemele de conservare finală cu hîrtie anticorosivă tip Hacor a pieselor şi subansamblurilor din oţel.	24—36	24—30	Numai în sistemele de conservare realizate cu ambalaje etanşe la precipitaţii 24—30
3	Fluidul UP_7	Imersare Pensulare	Ca mijloc de protecție în sistemele de conservare finală cu hîrtie sulfat căşerată cu polietilenă (sau folie de polietilenă) a pieselor şi subansamblurilor din oţel, cupru şi aliaje din cupru	12—16	—12	Numai în sistemele de conservare realizate cu ambalaje etanşe la precipitaţii 12
4			Ca mijloc de protecție în sistemele de conservare finală cu hîrtie anticorosivă tip Hacor sau tip D a pieselor şi subansamblurilor din oţel, cupru şi aliaje din cupru	24—36	24—30	Numai în sistemele de conservare realizate cu ambalaje etanşe la precipitaţii 24—30
5	Fluidul V_3	Imersare Pensulare	Ca mijloc de protecție în sistemele de conservare finală cu hîrtie sulfat căşerată cu polietilenă (sau folie de polietilenă) a pieselor din oţel care pe perioada de transport sînt susceptibile la coroziune prin frecare. Pot fi utilizate şi pentru protecţia pieselor din cupru şi aliaje din cupru	12—16	—12	Numai în sistemele de conservare realizate cu ambalaje etanşe la precipitaţii 12
6	Protdur*	Imersare (la 35—40°C) Pensulare Pulverizare (prin diluare cu white-spirit)	Ca mijloc de protecție în sistemele de conservare finală cu hîrtie sulfat căşerată cu polietilenă a pieselor şi subansamblurilor din oţel	18—20	18—20	Numai în sistemele de conservare realizate cu ambalaje etanşe la precipitaţii 18

* Produsul prezintă inconvenientul unei deconservări greoaie.

suport de hîrtie sulfat căşerată cu polietilenă. Acest tip de hîrtie prezintă fenomenul de prăfuire, şi anume, la utilizare (ambalare), pasta poate să se scuture pe suprafeţele metalice şi să provoace unele degradări mecanice la piesele cu un înalt grad de finisare.

Pentru înlăturarea acestui fenomen, s-a trecut la elaborarea hîrtiei anticorosive D, la care inhibitorul este dizolvat într-o soluţie alcoolică cu care s-a impregnat hîrtia-suport tip sulfat căşerată cu polietilenă.

Hîrtiile din această categorie au o eficacitate anticorosivă mai mică decît a celei de tip Hacor. Prin mărirea numărului de impregnări (3) se poate ajunge la aceeaşi eficacitate.

Hîrtiile tip D 3 sau combinate, D1 + D3, datorită inhibitorilor pe care îi conţin, pot fi utilizate cu succes şi în cazul pieselor din cupru sau aliaje din cupru.

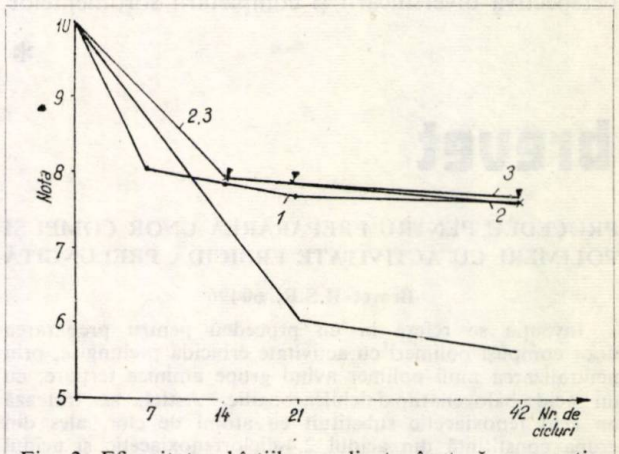


Fig. 3. Eficacitatea hîrtiilor realizate în ţară comarativ cu a celor din import, în sistemul de conservare cu produsul C_2:
1 — import Finlanda; *2* — import Paprust; *3* — anticorosivă tip Hacor; *4* — anticorosivă tip D3/2.

Tabelul 5

Tipul hîrtiei anticorosive	Produs de combinatele de hîrtie şi celuloză	Compatibil cu produsul	Se recomandă pentru	Durata protecţiei, ani*	
				în sisteme de conservare	ca atare
Hacor	Palas Constanţa	V_3 V_5 UP_7 C_2	— protecţia pieselor de schimb din oţel, a recipientelor din oţel, la care fenomenul de prăfuire (scuturarea pastei de pe suprafaţa hîrtiei) nu afectează gradul de prelucrare al suprafeţei	2—3	≃1
$D^1/_2$	Suceava	V_3 V_5 UP_7 C_2	— protecţia pieselor de schimb şi a suprafeţelor din oţel cu rugozitate mică, influenţate de fenomenul de prăfuire a pastei cu inhibitor	2—3	
$D_1 + D_3$	Suceava	$S_{3\,a}$ V_3 V_5 UP_7	— protecţia pieselor de schimb şi a subansamblurilor din oţel, cupru şi aliaje din cupru	2—3	
$D_1+D_2+D_3$	Suceava	$S_{3\,a}$ V_3 V_5 V_5	— protecţia pieselor de schimb şi a subansamblurilor din oţel, cupru şi aliaje din cupru.	2—3	

* Numai în recipienţi sau locaşuri etanşate cu dopuri sau prin ambalare în pungi de polietilenă sudate.

La experimentările efectuate s-a constatat că hîrtiile realizate în ţară au aceeaşi eficacitate anticorosivă cu a produselor din import. Această comportare este ilustrată în diagrama din figura 3.

În tabelul 5 sînt prezentate domeniul de utilizare şi duratele de protecţie recomandate pentru hîrtiile realizate.

S-a considerat util ca în tabelul 5 să se prezinte şi compatibilitatea acestor hîrtii cu produsele de conservare, deoarece, după cum s-a mai arătat, în figurile 1 şi 4 inhibitorii prezenţi în hîrtiile de tip D3 nu sînt compatibili cu amida acidului oleic conţinută de produsele C2 şi S2.

Concluzii

Se poate afirma că ţara noastră dispune în prezent de o bază destul de mare de mijloace de protecţie, la o calitate corespunzătoare nivelului mondial, cu perspectiva diversificării şi completării sortimentelor, care să asigure la un înalt nivel calitativ conservarea de scurtă durată (a pieselor aflate în curs de uzinare) finale ale pieselor depozitate în încăperi închise sau sub şoproane).

De o foarte mare importanţă la realizarea unei protecţii temporare este alegerea justă a mijloacelor de protecţie şi a sistemului de conservare, care nu trebuie făcută la întîmplare, ci ţinînd seamă de toţi factorii enumeraţi.

Bibliografie

1. * * * ASTM D 130—68. Detection of copper corrosion from petroleum products by the cooper, strip tarnish test.
2. * * * MIL—C—16173. Military specification. Corrosion preventive compound, solvent cutback, cold-application.
3. Petrescu, V. ş.a. Cercetări pentru verificarea protecţiei conferite de materialele de conservare-ambalare, a comportării lichidelor de spălare-răcire utilizate la prelucrarea rulmenţilor (asimilare pentru noile uzine de rulmenţi). Referatul lucrării din 1973.
4. * * * MIL—C—11796 A. Corrosion Preventive Petrolatum hot application.
5. Oprean, L, ş.a. Protecţia pieselor metalice pe perioada transportului şi depozitării. Al VI-lea Simpozion de bioteteriorare şi climatizare, Mamaia, 3 — 5 iunie, 1976.

* * *

brevet

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA UNOR COMPUŞI POLIMERI CU ACTIVITATE ERBICIDĂ PRELUNGITĂ

Brevet R.S.R. 60496

Invenţia se referă la un procedeu pentru prepararea unor compuşi polimeri cu activitate erbicidă prelungită, prin neutralizarea unui polimer avînd grupe aminice terţiare, cu un acid halogenariloxialchilcarboxilic. Astfel, se tratează un acid fenoxiacetic substituit cu atomi de clor, ales din grupa constituită din acidul 2,4-diclorfenoxiacetic şi acidul 2,4,5-triclorfenoxiacetic, cu poli-(metacrilat de N,N-dimetil-aminoetil), ambii reactanţi fiind dizolvaţi într-un solvent comun ales din grupa constituită din dioxan şi tetralină, la o temperatură cuprinsă între temperatura camerei şi 60°C.

Avantaje: — permite obţinerea printr-o simplă reacţie de neutralizare a unei sări polimere a acizilor halogenaril-oxialchilcarboxilici;

— solubilitatea mică în apă şi volatilitatea scăzută a acestor săruri în comparaţie cu cele avînd molecula simplă conferă acestor produşi o activitate erbicidă de lungă durată.

Dosar nr. 71433
Data înregistrării: 30.06.1972
Data publicării: 25.03.1976
Int. cl.: A 01 N 9/00
Cl.: 45 l, 9/00

Autori:
Chim. Adrian Carpov
Chim. Steliana Maxim
Titular:
Institutul de chimie macromoleculară „Petru Poni", Iaşi

▲ ▲ ▲

NECULAI POPOVICI
DOINA STANCIU
TEODOR CIOBANU

Reducerea poluării atmosferei de către instalațiile de acid sulfuric

D.C. 628.512:661.25

The paper presents two processes developed on an industrial scale in Romania, having as a practical result the decrease in noxious gases emissions by sulphuric acid plants.

1. Retaining and use of SO_2 poor gases (as well as SO_3 gases in the mixture) by ammonia absorption.

2. Double absorption process in contact sulphuric acid plants.

The former process with licences patented in other countries as well, is based on the commonly known reaction of SO_2 fixing (possible SO_3 too) through ammonia absorption mainly as ammonium bisulphite which is further decomposed with H_3PO_4 or H_2SO_4. The process provides a retaining performance of 93—95 per cent and fits perfectly to a fertilizer plant requiring besides a low investment. The process has successfully been applied to an industrial unit under current operation, consisting of three absorption lines each processing 50,000 Nm^3/h with the desorption side in one circuit only. The double absorption process offers, in comparison with other similar processes known, the advantage of a high heat recovery, having a systematical and simplified layout of the gas circuits, thus permitting a close location of the contact units. These advantages make the application of the process possible even in the case of gas processing from the non-ferrous metallurgical works.

Dezvoltarea impetuoasă a industriei din ultima perioadă a adus după sine și unele elemente negative, printre care „poluarea mediului înconjurător" constituie unul dintre cele mai importante.

Un component foarte dăunător, care se face tot mai mult prezent în atmosferă, îl constituie bioxidul de sulf, rezultat în cantități impresionante din arderea cărbunilor fosili sau a hidrocarburilor cu sulf, precum și dintr-o serie de procese industriale cum ar fi cele din domeniul energeticii, prelucrării metalelor neferoase, industriei siderurgice și chimice, în cadrul acesteia din urmă, fabricarea acidului sulfuric ocupînd primul loc.

Concentrarea producției industriale și energetice în mari unități, în acest cadru existînd și surse generatoare de emisiuni de bioxid de sulf, au modificat viața și aspectul unor zone întregi de pe planeta noastră, provocînd importante dezechilibre ecologice.

În afara acestor efecte deosebit de periculoase provocate de SO_2 ca factor de poluare a aerului, mai intervine și acela al acțiunilor corosive asupra instalațiilor și construcțiilor, precum și asupra operelor de artă.

Industrializarea explozivă din ultimele decenii a determinat o creștere vertiginoasă a industriei de acid sulfuric pe plan mondial, a cărei producție a depășit 100 000 mii t/an.

Progresele tehnice din acest domeniu și preocuparea de a se reduce continuu prețul de revenire al acestui produs, cu largi utilizări, în primul rînd la fabricarea îngrășămintelor, au dus la realizarea unor instalații cu capacități de producție foarte mari de peste 2000 t/zi. Crearea unor asemenea complexe industriale în special în domeniul îngrășămintelor chimice, a condus la concentrarea producției de acid sulfuric pe aceste platforme industriale, ajungîndu-se frecvent la capacitățile de ordinul a 3 000—4 000 tone/zi. Dacă se ia în considerație limita randamentului de conversie a SO_2 în SO_3 din instalațiile clasice la circa 98% și a gradului de absorbție de circa 99,5%, rezultă că zilnic, la o producție de 4 000 t/zi H_2SO_4 se elimină în atmosferă 45—65 t SO_2 și 15—17 t SO_3. Aceste cantități mari de gaze nocive, duc la crearea în atmosfera din jurul acestor uzine a unor zone cu concentrații ridicate depășind limitele admisibile, pe arii foarte întinse, cu efecte destructive pentru mediul vegetal și animal. Efectele dăunătoare ale acestor emisiuni pot fi accentuate atît de factorii climatici, de densitatea populației, cît și de efectul cumulat al acestor gaze cu prezența în atmosferă a NO_x sau a prafurilor cu caracter absorbant ca: funiginea, negrul de fum etc.

★

În scopul diminuării emisiunilor de SO_2 în atmosferă de către instalațiile de acid sulfuric, la noi în țară au fost aplicate două procedee:

— reținerea și valorificarea bioxidului de sulf din gazele sărace (inclusiv SO_3, dacă se găsește în amestec) prin absorbție amoniacală;

— procedeu de conversie catalitică cu dublă absorbție.

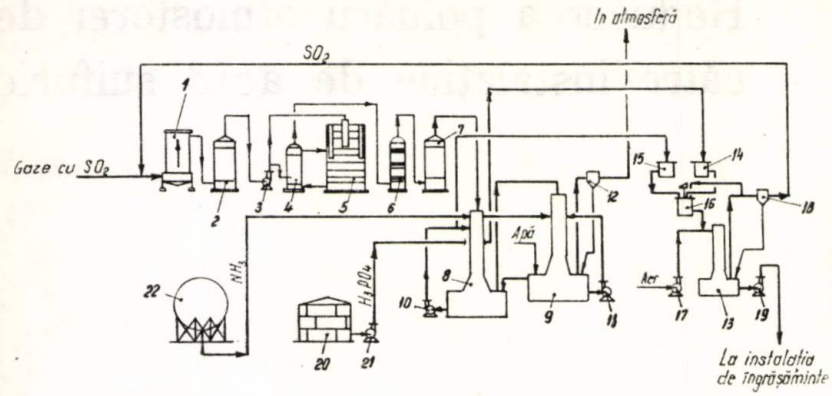


Fig. 1. Schema de reținere a SO_2 din gazele reziduale ale unei instalații de acid sulfuric: *1* — electrofiltru umed; *2* — turn de uscare; *3* — suflantă; *4* — și *6* — schimbătoare de căldură; *5* — sobă de oxidare; *7* — turn de absorbție; *8,9* — coloană de absorbție; *10, 11, 19, 21* — pompe; *12, 18* — reținătoare de picături; *13* — coloană de absorbție; *14, 15* — rezervoare; *16* — rezervor de amestec; *17* — suflantă aer; *20* — rezervor de acid fosforic; *22* — rezervor de amoniac.

1. Reținerea și valorificarea bioxidului de sulf din gazele sărace prin absorbție amonicală

Procedeul, constă în absorbția amoniacală a SO_2 și, eventual, a SO_3, iar soluția obținută, în principal, bisulfit de amoniu se descompune cu H_3PO_4 sau H_2SO_4. Gazele concentrate cu SO_2 rezultate din aceste descompuneri se reîntorc în instalația de acid sulfuric sau pot fi utilizate în alte scopuri industriale, iar soluția acidă de fosfat sau sulfat de amoniu se prelucrează ca îngrășământ. Acest procedeu reprezintă rodul colaborării între IPROCHIM și ICECHIM și este brevetat [11].

Procedeul prezintă următoarele avantaje mai importante:

— Este simplu și ușor de condus.

— Asigură un randament de reținere a compușilor nocivi din gaze, de 93—95%.

— Are o sferă largă la aplicare pentru diverse surse de gaze reziduale ca, de exemplu: instalația de acid sulfuric, termocentrale, industria de metalurgie neferoasă ș.a.

— În cazul uzinelor de îngrășăminte care își produc și acidul sulfuric necesar, procedeul se integrează perfect în fluxul tehnologic al acestora, unde produșii rezultați din procesul de reținere se prelucrează în instalațiile existente de acid sulfuric și, respectiv, de îngrășăminte. În acest fel investițiile și cheltuielile de exploatare se reduc substanțial.

— Instalațiile având la bază acest procedeu se pot realiza cu ușurință și pe lîngă sursele de gaze reziduale cu conținut redus de SO_2, necesitînd un spațiu redus și un consum mic de utilități.

— O instalație bazată pe acest procedeu este în funcțiune în țara noastră din anul 1971. Această instalație, la faza de absorbție a SO_2, este compusă din trei linii de fabricație, fiecare linie fiind racordată la cîte o instalație de acid sulfuric și care prelucrează un debit de gaze reziduale de circa 50 000 Nm^3/h. Faza de desorbție a bioxidului de sulf din această instalație se realizează într-o singură linie de fabricație. Descompunerea soluțiilor de sulfit-bisulfit de amoniu se realizează cu acid fosforic.

Schema tehnologică a acestei instalații este prezentată în figura 1, iar o vedere parțială a acestei instalații reprezentînd partea superioară a absorbitoarelor și coșurile de evacuare a gazelor în atmosferă este arătată în figura 2.

Gazele reziduale cu conținut scăzut de SO_2 sînt introduse în aparatul de absorbție, prin ajutaje, în care viteza acestora poate fi modificată în limite largi, de la 22 la 70 m/s. La ieșirea din ajutaje, gazele, în amestec intim cu lichidul de absorbție, intră într-o coloană cilindrică goală, protejată antiacid, viteza lor scăzînd la valori normale de curgere. Această variație a vitezei provoacă ruperea peliculei de lichid de absorbție de pe suprafața interioară a ajutajelor, obținîndu-se o pulverizare avansată a acesteia. Soluția de absorbție de bisulfit-sulfit de amoniu primește în camera ajutajelor o cantitate corespunzătoare de amoniac gazos pentru neutralizarea SO_2 absorbit, realizîndu-se un raport $\frac{NH_3}{SO_2}$ între 0,38 și 0,45, care asigură un randament ridicat de absorbție a SO_2.

Contactul intim dintre SO_2 din gaze și suprafața mare a picăturilor de soluție sulfit-bisulfitică, asigură un randament de absorbție de 83—86%, cu ridicarea conținutului de NH_4HSO_3 prin adaos continuu de amoniac fără a scădea raportul $\frac{NH_3}{SO_2}$ sub 0,34. Conținutul total de SO_2 în soluție este de 350—400 g SO_2/l.

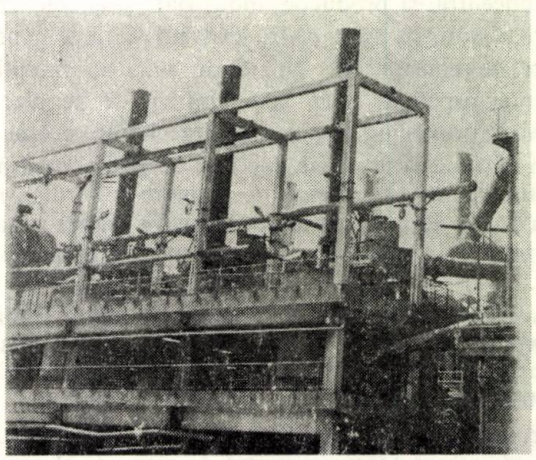


Fig. 2. Vedere de ansamblu a instalației de absorbție a SO_2 din gazele reziduale.

În vasul colector soluția de absorbție se separă de gaze, după care acestea trec printr-un separator de picături și sînt eliminate în atmosferă printr-un coș. Presiunea gazelor la ieșirea din coloana de absorbție este de circa 25 mm H_2O. Soluția de absorbție este preluată din vasul coloanei de absorbție cu o pompă centrifugă — o parte reciclîndu-se în coloana de absorbție prin ajutajele de pulverizare, pentru asigurarea unui raport lichid — gaz convenabil, iar altă parte trec în vasul tampon al agregatului de desorbție construit din OL cauciucat.

Adaosul de amoniac gazos se prevede a fi reglat automat în funcție de *p*H-ul soluției de absorbție la ieșirea din ajutajele de pulverizare, corespunzător unui raport $\frac{SO_2 \text{ din sulfit}}{SO_2 \text{ din bisulfit}} = 0{,}4$, fapt ce permite realizarea unui conținut mărit de SO_2 în soluția de absorbție, precum și a unui randament optim la absorbție, variația conținutului de SO_2 în gaze determină și o variație a *p*H-ului care la rîndul lui determină corecția corespunzătoare a adaosului de amoniac gazos, pentru păstrarea *p*H-ului optim.

Indicarea densității soluției care se menține în intervalul 1,27—1,29 permite reglarea adaosului de apă în instalație în vederea păstrării unei concentrații optime a soluției pentru faza următoare, concentrația variind între 600 și 700 g săruri/l.

Soluția astfel obținută este alimentată constant din vasul tampon într-un reactor protejat antiacid, unde se amestecă cu acid fosforic. Raportul molar dintre acidul fosforic și ionul amoniu trebuie să fie cel puțin egal cu 2 conform reacției:

$$NH_4HSO_3 + (NH_4)_2SO_3 + 6H_3PO_4 = 3NH_4H_2PO_4 + 3H_3PO_4 + 2SO_2 + 2H_2O.$$

SO_2 gazos format este aspirat printr-o conductă colectoare, iar soluția, prin preaplinul vasului, intră în capul coloanei de desorbție, în compartimentul de alimentare al ajutajului de pulverizare. Coloana utilizată pentru desorbție este similară constructiv cu cea de absorbție fiind realizată la o dimensiune corespunzătoare debitului de lichid și gaze. Pentru pulverizarea soluției calde de acid fosforic, monofosfat de amoniu, s-a utilizat aer, care intră în ajutajele de pulverizare datorită vacuumului de circa 130 mm H_2O creat de suflanta instalației de acid sulfuric în punctul de racord a conductei de SO_2 desorbit care se reîntoarce în instalația de acid sulfuric pentru a fi prelucrat.

Contactul intim între aer și soluția caldă acidă de fosfat de amoniu în care se găsește dizolvat SO_2 (eliberat din soluția de bisulfit-sulfit de amoniu) permite desorbția bioxidului de sulf, obținîndu-se un gaz cu un conținut de 18 % SO_2.

Soluția obținută la desorbție, formată din fosfat monoamoniacal și excesul de acid fosforic, cu un conținut de circa 50% P_2O_5 și cu un raport $\frac{H_3PO_4}{NH_3}$ de minimum 2,2, după o prealabilă răcire în vasul de separare al coloanei, este trimisă prin pompare la instalația de îngrășăminte fosfatice.

După trecerea printr-un separator de picături gazele cu SO_2 sînt introduse în instalația de acid sulfuric, unde se amestecă cu gazele de la cuptorul de prăjire. Debitul de gaze sulfuroase rezultat de la faza de desorbție reprezintă circa 1% din volumul total de gaze cu 7—8% SO_2 al unei linii de acid sulfuric determinînd astfel o creștere a concentrației în SO_2 cu circa 0,1%.

Tabelul 1

Nr. analizei	Concentrația SO_2 în gaze la intrare	Concentrația SO_2 în gaze la ieșire	Randament *p*H de desorbție %	*p*H	Densitatea soluției g/cm³
1	0,423	0,074	82,5	5,8	1,15
2	0,405	0,070	82,7	6,9	1,23
3	0,366	0,068	81,5	5,8	1,25
4	0,390	0,062	84,1	5,8	1,25
5	0,396	0,099	75	5,6	1,23
6	0,377	0,042	77,5	5,6	1,24
7	0,390	0,08	83,2	5,7	1,19
8	0,458	0,085	81,4	5,5	1,18
9	0,377	0,072	80,4	5,6	1,19
10	0,349	0,068	80,5	5,6	1,13

În timpul exploatării acestei instalații industriale s-au corectat valorile unor parametri față de cei stabiliți experimental în instalația-pilot.

În tabelul 1 se dau cîteva date reprezentative obținute în timpul exploatării acestei instalații.

Datele prezentate în tabelul 1 sînt dintr-o perioadă în care catalizatorul din agregatele de contact ale instalațiilor de acid sulfuric era uzat și deci gazele reziduale prezentau o concentrație mărită în SO_2. Chiar și în aceste condiții, lucrîndu-se cu o singură treaptă de absorbție, s-au obținut randamente de absorbție de peste 80%. Din experimentările efectuate și în mod practic în exploatarea instalației s-a constatat o creștere a concentrației soluției de absorbție în ioni sulfat. Această creștere peste o anumită limită determină o scădere a randamentului de absorbție a SO_2. Întrucît o asemenea situație poate apărea frecvent, în special la absorbția gazelor finale de la instalațiile de acid sulfuric, în noile instalații această fază urmează să se realizeze în două trepte.

S-a urmărit, de asemenea, gradul de antrenare a fluorului din acidul fosforic în timpul procesului de desorbție. Plecînd de la studiile întreprinse, de diverși cercetători asupra efectului de otrăvire a catalizatorilor de vanadiu cu produși cu fluor și pe baza unor practici industriale obținute la prelucrarea unor concentrate de metale neferoase cu un anumit conținut de F, rezultă că limita de 2—3,3 mg F/Nm³ gaze cu SO_2 înainte de faza de uscare a gazelor este acceptabilă în instalațiile de acid sulfuric de contact.

Desigur, cantitatea de fluor în gazele concentrate cu SO_2 de la desorbție este determinată de mai mulți factori și în primul rînd:

— proveniența și concentrația acidului fosforic;
— temperatura de desorbție;
— condițiile de degazare cu aer a soluțiilor acide.

De exemplu, lucrîndu-se cu acid fosforic de extracție, obținut din apatita de Kola de 54% P_2O_5, cantitatea de F în gazele cu 15% SO_2, obținute de la desorbție, a fost de 2,07 g F/m³, ceea ce reprezintă 4,4% din fluorul existent în H_3PO_4. Aceste gaze

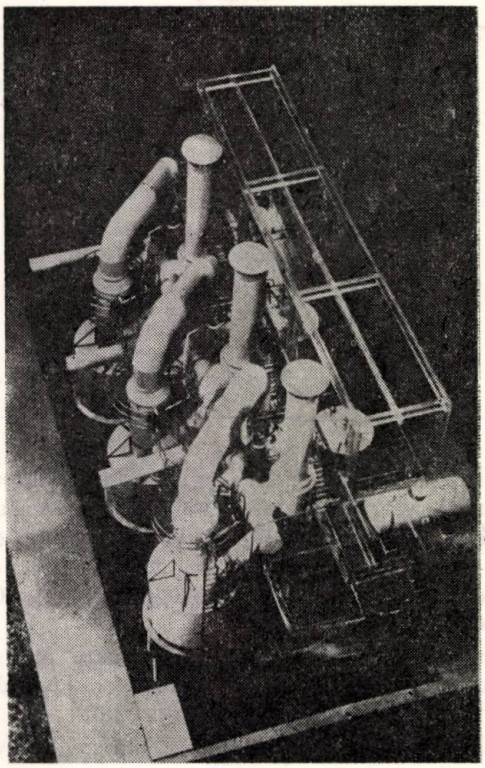


Fig. 3. Macheta instalației de reținere a SO_2 din gazele finale dintr-o instalație de acid sulfuric, avînd o capacitate de prelucrare de $3 \times 50\,000$ Nm^3/h.

sînt trecute prin fazele de purificare din instalația de acid sulfuric și datorită raportului de diluție foarte important ce se realizează cu gazele sulfuroase din circuitul principal al instalației, conținutul de fluor la agregatul de contact ajunge mult sub limita admisibilă, astfel încît nu prezintă nici un pericol pentru masa de contact.

Consumurile specifice ale unei instalații de captare și valorificare a SO_2 din gazele sărace, raportate la 1 t SO_2 recuperat, sînt:

Materii prime * (pierderi)	
— amoniac	0,004 t
— acid fosforic	0,003 t
Utilități:	
— energie electrică	60 kWh
— abur (4 kgf/cm^2)	3,5 t
— apă industrială	5 m^3

2. Procedeul de conversie catalitică cu dublă absorbție pentru instalațiile de acid sulfuric

Un alt procedeu dezvoltat de Institutul de proiectări tehnologice pentru industria chimică din București — IPROCHIM și care a fost brevetat [15] prevede introducerea unui sistem de dublă cataliză și absorbție intermediară în prelucrarea gazelor ce provin de la arderea sulfului.

* Materiile prime se recuperează sub formă de soluție acidă de fosfat de amoniu. Consumurile date se referă la pierderile, posibile, prin vehicularea lor.

Sînt cunoscute o serie de variante ale acestei metode, care diferă între ele prin modul în care se face recuperarea căldurii de reacție și încălzirea gazelor după treapta intermediară de absorbție, pentru a fi aduse la temperatura de aprindere a catalizatorului din treapta a doua de conversie.

Procedeul IPROCHIM utilizează gaze cu concentrație de 10% SO_2 și temperatura la intrare în soba de contact de 430°C.

Reactorul de conversie este cu patru straturi de catalizator, cu treapta intermediară de absorbție plasată după stratul al III-lea de catalizator.

Rezolvarea sistemului de contact conform acestui procedeu duce la următoarele avantaje:

— Se face o recuperare avansată a căldurii, în sensul că gazele care părăsesc cele două trepte de contact intră la absorbție cu temperaturi în jur de 200°C. O parte importantă din căldura de reacție este recuperată în sistem atît sub formă de abur de 40 ata, cît și pentru încălzirea apei de alimentare a recuperatoarelor de căldură.

— Încălzirea finală a gazelor care intră în treapta a II-a de contact se face utilizînd căldura gazelor după primul strat de catalizator, unde entropia sistemului fiind minimă, rezultă o suprafață redusă de transfer la schimbătorul de căldură.

— S-a simplificat sistemul de contact prin reducerea numărului de trasee tehnologice, asigurîndu-se astfel o mare compacitate a sistemului de contact.

— Se elimină diversele răciri indirecte cu aer, care ar complica sistemul de recuperare a căldurii în instalație sau ar diminua gradul de valorificare a căldurii de reacție.

Așa cum rezultă din schema prezentată în figura 4, după stratul I al sobei de contact 1, căldura este parțial preluată în partea superioară a schimbătorului de căldură 2, realizîndu-se încălzirea finală a gazelor care vin de la prima treaptă de absorbție și trebuie introduse în stratul al IV-lea al sobei de contact.

— După stratul I, gazele, avînd temperatura cea mai înaltă, asigură gradientul de temperatură cel mai favorabil pentru această încălzire. Răcirea finală și totodată reglarea temperaturii la intrarea în stratul al II-lea se fac prin adaos de aer rece, care diluează gazele corespunzător unei concentrații inițiale de 8,8—8,3% SO_2. Se obține astfel și o îmbogățire în oxigen a gazelor și, deci, o creștere a raportului O_2: : SO_2, cu efect de mărire a vitezei de reacție și, deci, de reducere a cantității de catalizator în straturile II și III, față de situația în care raportul $O_2 : SO_2$ ar fi rămas corespunzător concentrației inițiale de 10% SO_2.

— După stratul al II-lea căldura este preluată de vaporizatorul auxiliar 3 pentru obținerea de abur, acesta avînd avantajul unui coeficient de transfer termic mult mai ridicat decît în cazul răcirii gaz-gaz. Acest vaporizator poate funcționa în paralel, cu cazanul recuperator al cuptorului de ars sulf.

— După stratul al III-lea căldura este utilizată pentru încălzirea parțială a gazelor care vin de la prima treaptă de absorbție, intrînd în partea inferioară a schimbătorului de căldură 2.

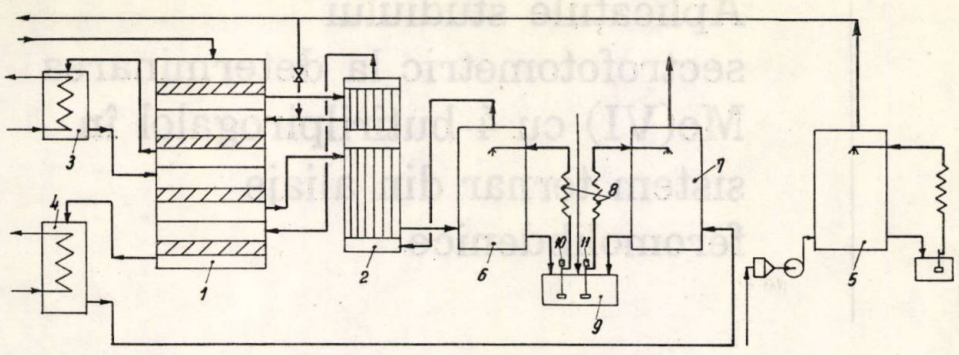


Fig. 4. Schema instalației de acid sulfuric din sulf prin procedeul de dublu contact, cu absorbție intermediară:
1 — sobă de oxidare; *2* — schimbător de căldură; *3* — vaporizator auxiliar; *4* — economizor; *5* — turn de uscare cu aer; *6* — turn de absorbție intermediară; *7* — turn de absorbție finală; *8* — răcitoare de acid; *9* — rezervor de acid; *10* și *11* — pompe.

— După stratul al IV-lea căldura gazelor este preluată de un economizor 4, pentru încălzirea apei de alimentare a cazanului recuperator.

Efortul de investiții pentru instalații realizate pe baza acestui procedeu, la aceeași capacitate de producție, este cu 10—12% mai mare decît în procedeul cu contact simplu.

Randamentele de conversie a SO_2 la SO_3 de 97—98% obținute pînă în prezent în instalațiile de acid sulfuric existente nu mai sînt satisfăcătoare. Îmbunătățirea randamentului la aceste instalații este posibilă prin utilizarea procedeului cu dublu contact și absorbție intermediară.

În prezent se studiază adaptarea acestei scheme la instalațiile de acid sulfuric ce lucrează pe bază de pirite, precum și la cele care prelucrează gaze provenite de la metalurgia neferoasă.

La instalațiile de acid sulfuric care prelucrează gaze provenite de la metalurgia neferoasă, rezolvarea depoluării trebuie să aibă în vedere atît prelucrarea tuturor surselor de gaze, inclusiv a celor foarte diluate, cît și obținerea unor randamente de conversie cît mai ridicate.

Prelucrarea acestor surse prin procedeul de contact ridică probleme deosebite, datorită atît multitudinii surselor care alimentează aceeași instalație, cît și fluctuațiilor de debite și variabilității concentrației (0,5—12% SO_2).

Cumularea surselor continue cu concentrații relativ constante cu cele discontinue, de concentrație scăzută și variabilă, sau cu alte surse continue de concentrații scăzute și variabile, conduce la debite și concentrații variabile în timp, concentrația medie în SO_2 rezultată fiind în unele cazuri foarte scăzută. În aceste situații autotermicitatea procesului de conversie nu poate fi realizată. Astfel o parte din gazele diluate nu puteau fi preluate în instalațiile de acid sulfuric pentru prelucrare, ele fiind evacuate în atmosferă.

După cum s-a arătat, depoluarea platformelor uzinelor de metalurgie neferoasă trebuie realizată în primul rînd, prin prelucrarea tuturor surselor de gaze inclusiv a celor diluate.

De aceea, pentru o serie de instalații noi, care sînt în curs de realizare sau în faza de proiectare, s-au preluat elemente din procedeul brevetat urmărind totodată asigurarea unei concentrații ridicate la sursele continue și realizarea raportului optim de debite între gazele provenite din sursele continue concentrate și cele din sursele continue și discontinue diluate, astfel încît să se asigure autotermicitatea contactului dublu.

În cazul în care pe platformele uzinelor de metalurgie neferoasă există numai surse de gaze sulfuroase diluate, atunci pentru a realiza posibilitatea prelucrării acestora la acid sulfuric, se creează surse suplimentare de gaze sulfuroase concentrate și continue, de mărime corespunzătoare, utilizînd ca materii prime sulful sau pirita.

La unele dintre instalațiile vechi de acid sulfuric care funcționează prin procedeul cu simplu contact, o serie de factori ca: lipsa de spațiu, concentrație scăzută în SO_2 sau imposibilitatea întreruperii de durată a procesului pentru modificări de utilaje și trasee de gaze, nu permit, din punct de vedere tehnic sau tehnico-economic, trecerea la dublu contact; în aceste situații pentru depoluare este preferabilă adoptarea procedeului cu absorbție amoniacală.

Bibliografie

1. * * * Sulphur Oxide Removal from Power Plant Stack Gas Ammonia Scrubbing — TVA, Alabama, 1970.
2. Certkov, B. A. J., Prikl Himii, XXXV, nr. 11, 1064, p. 2 437.
3. Certkov, B. A. Himiceskaia Promîslenosti, 37, 1960, p. 559.
4. Bettleheim, J., ș.a. Chemicky Prumysl. 10, 1960, p. 281.
5. Certkov, B. A. Himiceskaia Promîslenosti, 36, 1960, p. 223.
6. Certkov, B. A. și Pecareva, T. I. J., Prikl. Himii, 1, 1961, p. 143.
7. Certkov, B. A. J., Prikl. Himii, 1, 1968, p. 78.
8. Newcombe, G. M. Jordan, J. E. și Slack, A. V. Sulphur oxide removal from waste gases by ammonium bisulfate process-72-nd National Meeting American Institute of Chemical Engineers St. Louis, Missouri, May 21 1972, p. 271.
9. Pincovschi, E. Studiu comparativ al procedeelor de desulfurare a gazelor de la centralele termoelectrice, București, 1972.
10. Pincovschi, E. Considerații tehnico-economice privind desulfurarea gazelor de ardere de la termocentrale.
11. Popovici, N., Potop, P., Brînduș, L. Brevet R.S.R. nr. 51316, 1966.
12. Potop, P., Brînduș, L. Brevet R.S.R. nr. 51309, 1966.
13. Popovici, N., Potop, P., Brînduș, L. Rev. Chim. nr. 1, 1967, p. 40.
14. Popovici, N., Potop, P., Brînduș, L., Niculescu, S., Rev. Chim. nr. 1, 1971.
15. Ciobanu, T., Stanciu, D., Dochia, M. Brevet R.S.R. nr. 80 537, 1974.
16. Hockunn, F. Luft Kältetechnic, 5, nr. 4, 1969, p. 188.
17. Hockunn, F. Luft Kältetechnic, 5, nr. 5, 1969, p. 261.
18. Cortelyon, C. C. Chem. Enggn. Progress 65, nr. 9. 1969, p. 67.
19. Falkenbury, H. L., Slack, A. V. Chem. Enggn. Progress 65, nr. 12. 1969, p. 61.
20. Connor, J. M. Chem. World. sept. 1969.
21. Potop, P., Creangă, L. Teodorescu, C. Brevet R.S.R. nr. 47225, 1963.
22. Potop, P., Teodorescu, C., Creangă, L. Brevet R.S.R. nr. 47224, 1963.

VALERICĂ DUMITRESCU
BORBALA VÉGH

Aplicațiile studiului sectrofotometric la determinarea Mo(VI) cu 4-butirilpirogalol în sistem ternar din aliaje feromolibdenice

D.C. 543. 422. 062:546.776

The reaction of hexavalent molybdenum with 4-butirylpyrogallol (2,3,4-trihydroxybutirophenone) in the aqueous solution, in the binary and ternary systems has been spectrophotometrically studied.
In the binary system the Mo(VI) can be determined in the 0.4—16 μg/ml range, the molar absorptivity being ε_M^{410} 6000 l mol^{-1} cm^{-1}. In the ternary system the Mo(VI) can be determined in the 0.4—40 μg/ml range, the molar absorptivity being ε_M^{360} 3650 l mol^{-1} cm^{-1}.
The instability constant of the complex in the binary system was determined by two methods. The conditions in which Mo(VI) can be determined in the presence of Co(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II), Mg(II), W(VI) were studied. The molybdenum in ferromolybdenum alloy, has been determined after separation of the iron by extraction method.

Reactivii polifenolici care conțin două grupări oxidril în poziții vecine, au posibilitatea să interacționeze cu molibdenul hexavalent, în mediu slab acid sau neutru, formînd complecși colorați. Aceste reacții de culoare sînt utilizate pentru determinarea spectrofotometrică a molibdenului [1—5].

În prezenta lucrare s-a studiat spectrofotometric reacția Mo(VI) cu 2,3,4-trihidroxibutirofenonă, reactiv cunoscut sub denumirea de 4-butirilpirogalol. Pe baza acestui studiu, în sistem binar și ternar se instituie metode de determinare a acestui element.

Partea experimentală

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate la un spectrofotometru Specord UV VIS și la un spectrofotometru VSU-1G Carl Zeiss—Jena, iar *p*H-urile s-au măsurat la un *p*H-metru MV-11S Clamann & Grahnet. S-au folosit soluții de molibdat cu titru cunoscut. Reactivul 4-butirilpirogalol s-a preparat dintr-o parte pirogalol, o parte acid butiric și 3 părți clorură de zinc anhidră. Reactivul purificat prin recristalizări repetate din apă în prezență de cărbune animal are punctul de topire 102°C. *p*H-ul s-a menținut constant cu soluții-tampon acid acetic—acetat de sodiu.

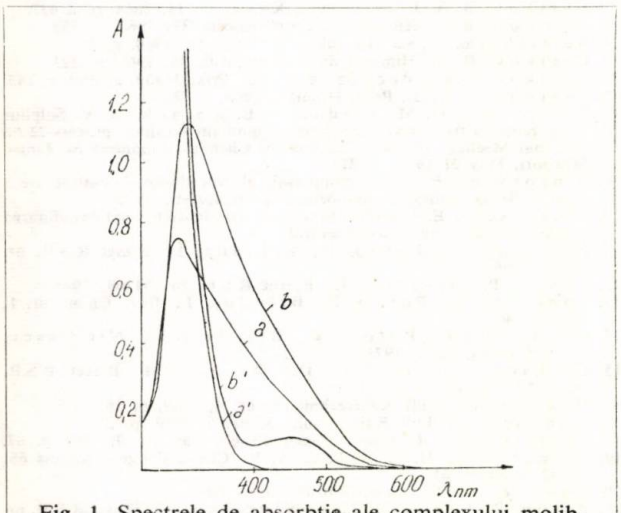


Fig. 1. Spectrele de absorbție ale complexului molibden-4-butirilpirogalol (curbele *a*, *b*) și ale reactivului (curbele *a'*, *b'*):
C_{Mo} = 8μg/ml; $C_{reactiv}$ = 0,24 mg/ml.

Studiul spectrofotometric al reacției molibdenului cu 4-butirilpirogalol în sistem binar

În figura 1 se reprezintă spectrele de absorbție ale complexului molibden — 4-butirilpirogalol la *p*H 4,2 (curba *a*) și 5,6 (curba *b*) și spectrele de absorbție ale soluțiilor-martor la aceleași valori de *p*H (curbele *a'* și *b'*). Spectrele din figura 1 s-au obținut din soluții preparate în modul următor: în baloane cotate de 25 ml s-au pipetat 2 ml molibdat de amoniu (200 μg Mo), 5 ml soluție-tampon acid acetic—acetat de sodiu și 3 ml soluție-reactiv 0,2% în alcool etilic. Se aduce la semn cu apă distilată. Pentru efectuarea determinărilor s-au utilizat soluții-martor, fără molibden preparate în mod analog. Din figura 1 se observă că absorbția crește către domeniul UV fiind maximă la lungimea de undă de 355 nm. Pentru determinarea cantitativă a molibdenului s-a lucrat în domeniul vizibil la lungimea de undă de 410 nm.

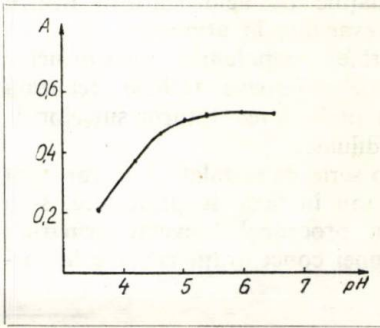


Fig. 2. Variația absorbției optice în funcție de *p*H.

Influența pH-ului

În figura 2 sînt reprezentate valorile absorbțiilor pentru aceeași cantitate de molibden (8 μg Mo(VI)/ml) la diferite valori de *p*H. Din această figură se observă că la valori mici de *p*H absorbția scade, astfel încît la *p*H mai mic de 2 absorbția este nulă. Absorbția rămîne aproximativ constantă la un *p*H mai mare de 5,2 pînă la *p*H 6,5. În determinările ulterioare s-a utilizat o soluție-tampon acid acetic—acetat de sodiu de *p*H 5,6.

Variația absorbției optice în funcție de concentrația molibdenului

În baloane cotate de 25 ml, la cantități variabile de molibdat de amoniu, se adaugă 5 ml soluție-tampon acid acetic—acetat de sodiu de *p*H 5,6 2 ml dintr-o soluție 1% metabisulfit de potasiu și 3 ml soluție alcoolică de reactiv 0,2%. Se aduce la 25 ml cu apă distilată și se măsoară absorbția la 410 nm în cuve de 1 cm, față de o soluție de comparație preparată în același mod dar fără molibden. Soluția de metabisulfit de potasiu se adaugă pentru a preîntîmpina o eventuală oxidare a reactivului polifenolic.

Absorbția optică este direct proporțională cu concentrația în domeniul 0,4—16 μg Mo(VI)/ml. Valoarea coeficientului molar de absorbție ε_M^{410} este aproximativ 6000 l mol^{-1} cm^{-1}.

Determinarea raportului de combinare și a constantei de instabilitate a complexului format

Pentru determinarea raportului de combinare Mo(VI)-2,3,4-trihidroxibutirofenonă s-a folosit metoda variațiilor continue a lui Job. Valorile absorbțiilor au fost citite la lungimea de undă de 410 nm. Rezultatele măsurătorilor pentru soluții izomolare de molibden și reactiv de concentrații $0{,}52 \cdot 10^{-4}$M și $0{,}6 \cdot 10^{-4}$M sînt reprezentate în figura 3. La aceste determinări s-a folosit o soluție-tampon acid acetic—acetat de sodiu de *p*H 5,6. După cum se observă din figura 3 raportul de combinare molibden/reactiv este 1/2.

Pentru determinarea constantei de instabilitate s-a utilizat metoda Job pentru soluții neizomolare și raport de combinare 1/2, precum și metoda grafică [6]. În tabelul 1 se dau valorile constantei de instabilitate pentru diferite raporturi ligand/metal.

Tabelul 1

DETERMINAREA CONSTANTEI DE INSTABILITATE A COMPLEXULUI Mo (VI)-2,3,4-TRIHIDROXIBUTIROFENONĂ LA *p*H 5,6

C	p	$x_{max.}$	K	K_{mediu}
$4{,}0 \cdot 10^{-4}$	2	0,65	$0{,}14 \cdot 10^{-8}$	
$5{,}2 \cdot 10^{-4}$	2	0,60	$0{,}17 \cdot 10^{-8}$	$0{,}15 \cdot 10^{-8}$
$4{,}0 \cdot 10^{-4}$	3	0,55	$0{,}14 \cdot 10^{-8}$	

Din analiza curbelor Job, reiese că raportul molar de combinare molibden/reactiv este 1/2. Mecanismul de reacție, posibil poate fi scris astfel:

$$MoO_4^{2-} + 2H_n L \rightleftarrows MoO_2(H_{n-2}L)_2^{2-} + 2H_2O \qquad (1)$$

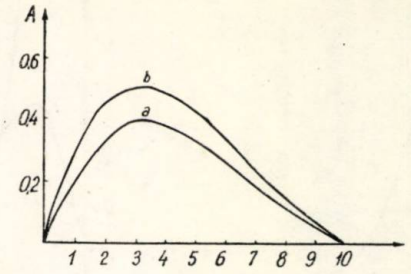


Fig. 3. Metoda variațiilor continue a lui Job: *a* — C = $0{,}52 \cdot 10^{-4}$M; *b* — C = $0{,}6 \cdot 10^{-4}$M.

Dacă se consideră ecuația generală

$$M + nL \rightleftarrows ML_n \qquad (2)$$

putem scrie,

$$K_n = \frac{A}{\varepsilon\left(C_M - \frac{A}{\varepsilon}\right)\left(C_L - \frac{nA}{\varepsilon}\right)^n} \qquad (3)$$

unde:

K este constanta de stabilitate a echilibrului (2);
C_M — concentrația totală a metalului M;
C_L — concentrația totală a ligandului L;
ε — absorbția molară a speciei ML_n;
A — absorbția optică.

Ecuația (3) se poate folosi la analiza spectrofotometrică a formării complecșilor, cînd ecuația generală (2) reprezintă singurul echilibru care există în soluție, cînd componenții M și L sînt puțin colorați și ML_n este singura specie care absoarbe lumina. Ecuația (3) poate fi transformată într-o formă mai simplă cînd unul din componenți este folosit în mare exces. În cazul $C_M \gg A/\varepsilon$ ecuația (3) devine:

$$K_n = \frac{A}{\varepsilon C_M\left(C_L - \frac{nA}{\varepsilon}\right)^n}$$

$$\left(C_L - \frac{nA}{\varepsilon}\right)^n = \frac{A}{\varepsilon C_M K_n}$$

$$C_L - \frac{nA}{\varepsilon} = \sqrt[n]{\frac{A}{\varepsilon \cdot C_M K_n}}$$

$$C_L = \sqrt[n]{\frac{A}{\varepsilon \cdot C_M K_n}} + \frac{nA}{\varepsilon}$$

$$C_L \sqrt[n]{\frac{C_M}{A}} = \sqrt[n]{\frac{1}{\varepsilon K_n}} + \frac{nA}{\varepsilon}\sqrt[n]{\frac{C_M}{A}}$$

$$C_L \sqrt[n]{\frac{C_M}{A}} = \sqrt[n]{\frac{1}{\varepsilon K_n}} + \frac{n\sqrt[n]{C_M}\, A^{n-1/n}}{\varepsilon} \qquad (4)$$

Ecuația (4) se folosește pentru determinarea grafică a constantei de stabilitate K_n și a coeficientului molar de absorbție ε din intersecția dreptei cu ordonata și din tangenta la dreaptă. Reprezentarea grafică a ecuației (4) corespunde unei drepte pentru cazul în

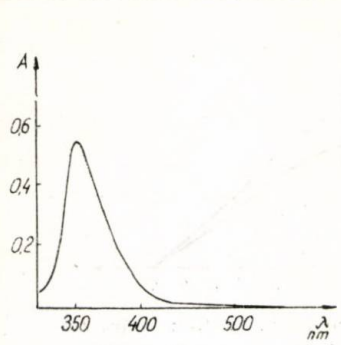


Fig. 4. Spectrul de absorbție al complexului wolfram-4-butiril-pirogalol: $C_{W(VI)} = 8$ μg/ml; $C_{reactiv} = 0,2$ mg/ml.

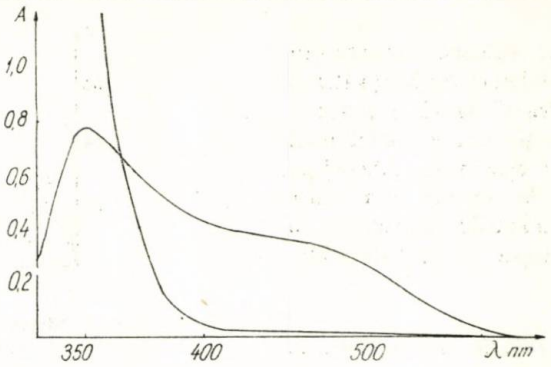


Fig. 5. Spectrele de absorbție ale complexului molibden—hidroxilamină-2,3.4-trihidroxibutirofenonă la pH = 4,6 (curba *a*) și martorului (curba *a'*): $C_{Mo} = 8$μg/ml; $C_{reactiv} = 0,24$ mg/ml.

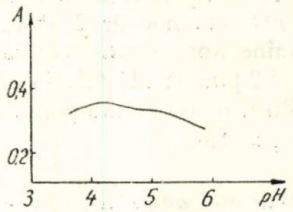


Fig. 6. Variația absorbției optice în funcție de pH în sistemul molibden—hidroxilamină-2, 3, 4-trihidroxibutirofenonă.

care n reprezintă cifra de coordinație a ligandului. Pentru alte valori reprezentarea grafică a ecuației (4) corespunde unor curbe. Pentru determinări s-a folosit soluție-tampon acid acetic—acetat de sodiu de pH 5,6. Complexul molibdenului cu reactivul 2,3,4-trihidroxibutirofenonă are o absorbție continuă la lungimi de undă mai mici de 500 nm. Determinările spectrofotometrice s-au efectuat la lungimea de undă de 410 nm. La această lungime de undă absorbția optică a reactivului este nulă pentru concentrații 10^{-3}M. Se poate determina reactivul 2,3,4-trihidroxibutirofenonă, în domeniul de concentrație $(0,5—4) \cdot 10^{-4}$M, la lungimea de undă de 410 nm. În acest domeniu, lucrînd cu o concentrație de molibdat de 10^{-2}M absorbția optică este direct proporțională cu concentrația în reactiv.

Transformarea grafică a ecuației (4) dă o linie dreaptă pentru $n = 2$, confirmînd raportul de combinare obținut prin metoda Job. Pentru $n = 2$ ecuația (4) devine:

$$C_L \sqrt{\frac{C_M}{A}} = \sqrt{\frac{1}{\varepsilon K_2}} + \frac{2\sqrt{C_M \cdot A}}{\varepsilon} \qquad (5)$$

Datele privind studiul spectrofotometric al determinării constantei de stabilitate prin această metodă sînt trecute în tabelul 2.

Tabelul 2

C_M	C_L	$A_{410\ nm}$	$C_L\sqrt{C_M/A}$	$2\sqrt{C_M \cdot A}$
$0,6.10^{-2}$	$0,5.10^{-4}$	0,085	$1,33.10^{-5}$	$0,452.10^{-1}$
$0,8.10^{-2}$	$1,0.10^{-4}$	0,180	$2,11.10^{-5}$	$0,760.10^{-1}$
$1,0.10^{-2}$	$1,5.10^{-4}$	0,275	$2,86.10^{-5}$	$1,050.10^{-1}$
$1,2.10^{-2}$	$2,0.10^{-4}$	0,370	$3,60.10^{-5}$	$1,332.10^{-1}$
$1,4.10^{-2}$	$2,5.10^{-4}$	0,465	$4,34.10^{-5}$	$1,612.10^{-1}$
$1,6.10^{-2}$	$3,0.10^{-4}$	0,560	$5,07.10^{-5}$	$1,890.10^{-1}$
$1,8.10^{-2}$	$3,5.10^{-4}$	0,660	$5,78.10^{-5}$	$2,166.10^{-1}$
$2,0.10^{-2}$	$4,0.10^{-4}$	0,750	$6,53.10^{-5}$	$2,445.10^{-1}$

Din reprezentarea grafică a acestor date rezultă:

$1/\varepsilon = 2,57 \cdot 10^{-4}$; $1/\varepsilon K_2 = 4 \cdot 10^{-12}$; $1/K_2 = 1,55 \cdot 10^{-8}$; $K_2 = 6,4 \cdot 10^{7}$.

Determinarea spectrofotometrică a molibdenului în prezența altor ioni

Pentru soluții ce conțin 4 μg Mo(VI)/ml s-au stabilit următoarele valori maxime ale raportului Me/Mo(VI) în părți în greutate: Co(II)-4; Ni(II)-3; Mn(II)-5; Zn(II)-15; Mg(II)-20. Pînă la aceste valori determinarea molibdenului cu 4-butirilpirogalol nu este împiedicată de prezența metalului respectiv.

Wolframul hexavalent interacționează cu 4-butirilpirogalolul, însă absorbția complexului rezultat este deplasată spre lungimi de undă mai mici față de cel cu molibden. Se pot efectua determinări de Mo(VI) în prezența W(VI) pînă la un raport Mo/W de 1/8 dacă se lucrează la 460 nm. La această lungime de undă absorbția compusului cu wolfram hexavalent, după cum se vede din figura 4 este neglijabilă. Ionii Fe(III), U(VI), Cr(VI), V(V) interferă.

Studiul spectrofotometric al reacției molibdenului cu 4-butirilpirogalol în sistem ternar

Din literatură se cunoaște că molibdenul hexavalent interacționează în mediu slab acid cu hidroxilamina, formînd un complex nesaturat, capabil să interacționeze cu un al doilea ligand, formînd complecși ternari [7—10].

Autorii au utilizat 2,3,4-trihidroxibutirofenona drept al doilea ligand în sistemul ternar molibden—hidroxilamină—reactiv polifenolic. În determinări se folosesc următoarele soluții:

— soluție alcoolică 0,2% de 4-butirilpirogalol;
— soluție de molibdat de amoniu;
— soluții-tampon acid acetic—acetat de sodiu;
— soluție de clorhidrat de hidroxilamină 10%.

În figura 5 se reprezintă spectrele de absorbție ale complexului molibden—hidroxilamină-2,3,4-trihidroxibutirofenonă la pH 4,6 (curba *a*) și a soluției-martor la aceleași valori de pH (curba *a*). Pentru obținerea spectrului din figura 5, în baloane cotate de 25 ml s-au adăugat 2 ml soluție molibdat de amoniu (200 μg Mo), 5 ml soluție-tampon acid acetic—acetat de sodiu de pH 4,6, 2 ml soluție hidroxilamină 10% și 3 ml soluție alcoolică 0,2% de 2,3,4-trihidroxibutirofenonă. Baloanele s-au adus la semn cu apă distilată. Măsurătorile s-au făcut față de o soluție-martor preparată în mod analog dar fără molibden. Spre deosebire de

spectrele din sistem binar (fig. 1), în sistem ternar, complexul format începe să absoarbă la lungimi de undă mai mari. De asemenea culoarea complexului molibden—hidroxilamină—reactiv diferă de aceea din sistem binar. Din figura 5 se observă că maximul de absorbție este la lungimea de undă de 350 nm.

Influența pH-ului

Variația absorbției optice în funcție de *p*H în sistemul molibden-hidroxilamină-2,3,4-trihidroxibutirofenonă este reprezentată în figura 6. Valorile absorbțiilor optice pentru aceeași cantitate de molibden (8 μg Mo(VI)/ml) au fost citite la o lungime de undă de 430 nm. Din această figură se observă că absorbția rămîne aproximativ constantă în intervalul de *p*H 4,2—5,2. Pentru determinările ulterioare s-a folosit o soluție-tampon acid acetic—acetat de sodiu de *p*H 4,6.

Variația absorbției optice în funcție de concentrația în molibden

În baloane cotate de 25 ml se adaugă cantități variabile de molibdat de amoniu, 5 ml soluție-tampon acid acetic—acetat de sodiu de *p*H 4,6, 2 ml soluție 10% clorhidrat de hidroxilamină și 3 ml soluție alcoolică de reactiv 0,2%. Se aduce la semn cu apă distilată și se măsoară absorbția la 360 nm, față de o soluție de comparație preparată în același mod dar fără molibden. Absorbția optică este direct proporțională cu concentrația în domeniul 0,4—40 μg Mo(VI)/ml. Valoarea coeficientului molar de absorbție ε_M^{360} este 3650 l mol^{-1} cm^{-1}. Se observă că se obține o sensibilitate mai mică în sistem ternar față de sistemul binar, însă molibdenul poate fi determinat într-un domeniu de concentrație mai larg.

Determinarea molibdenului dintr-un aliaj feromolibden

La determinarea spectrofotometrică a molibdenului din aliaje, cu metoda descrisă este necesară separarea fierului. Această separare s-a realizat aplicînd metoda extracției cu solvenți.

În literatură se cunoaște posibilitatea separării fierului din oțeluri prin extracția lui într-un amestec de volume egale de acetilacetonă și piridină dizolvate în benzen [11]. Pentru reducerea fierului se utilizează clorhidratul de hidroxilamină.

Autorii au studiat comportarea molibdenului în acest sistem de extracție și au constatat că nu se extrage. Pentru analiza unui aliaj feromolibden se dizolvă 0,05 g în 50 ml apă distilată și 9 ml acid sulfuric concentrat și se încălzește. Se adaugă 10 ml acid azotic concentrat. Se aduce soluția la balon de 100 ml cu apă distilată. Se ia din acest balon 1 ml și se pune într-o pîlnie de separare de 100 ml. Se aduce *p*H-ul la valoarea 4—5 cu o soluție 10% de hidroxid de sodiu și apoi se tamponează cu soluție de acid acetic—acetat de sodiu de *p*H 4,6. În pîlnia de separare se adaugă 4 ml clorhidrat de hidroxilamină 10%. Extracția fierului se realizează în 5 ml acetilacetonă 0,6M și 5 ml piridină 1M dizolvate în benzen, prin agitare timp de 2 min. Se separă fazele și se determină molibdenul în sistemul molibden-hidroxilamină-2,3,4-trihidroxibutirofenonă. În tabelul 3 se dau rezultatele obținute la determinarea molibdenului dintr-un aliaj feromolibdenic.

Tabelul 3

Aliaj g,	Conținut Mo, mg,	Conținut Fe, mg	Mo găsit, mg	Eroare, %
0,05	34	16	33,33	1,97
0,05	34	16	33,58	1,23
0,05	34	16	33,33	1,97
0,05	34	16	33,35	1,91
0,05	34	16	33,45	1,61

După cum se vede din acest tabel eroarea de determinare pentru molibden nu depășește valoarea 2%.

Concluzii

În această lucrare s-au prezentat următoarele:

— utilizarea 2,3,4-trihidroxibutirofenonei la determinarea molibdenului în prezența wolframului și a altor elemente;

— o metodă de determinare a reactivului folosit utilizînd exces de molibdat, (din această metodă se poate determina și constanta de stabilitate a complexului format);

— utilizarea 2,3,4-trihidroxibutirofenonei la determinarea molibdenului în sistemul molibden-hidroxilamină—reactiv polifenolic;

— aplicarea acestui sistem la determinarea molibdenului din aliaje.

Bibliografie

1. Haight, G. P. Jr., Paragamian, V., Anal. chem., **32**, 1960 p. 642.
2. Will, F., Yoe, J, H., Anal. Chim. Acta, **8**, 1953, p. 546.
3. Kiboku, M., Yoshimura, C., Z. anal. chem., **168**, 1959, p. 202.
4. Halmekoski, J., Suomen. Kem. **35**, B, 1962, p. 81.
5. Popa, Gr., Dumitrescu, V., Ciurea, I. C., Rev. Chim. Anal., **1**, nr. 4, 1971, p. 215.
6. Soni, R. N., Bartusek, M., J. inorg. nucl. chem., **33**, 1971, p. 2557.
7. Lassner, E., Puschel, R., Katzengruber, K., Schedle, H., Mikrochim. Acta, **1**, 1969, p. 134.
8. Lassner, E., Schedle, H., Talanta, **15**, nr. 7, 1968, p. 623.
9. Lebedeva, L. I., Golubtova, Z. G., Iankovici, N. G., Zh. Anal. Khim., **26**, nr. 10, 1971, p. 1962.
10. Popa, Gr., Dumitrescu, V., Rev. Chim., **26**, nr. 9, 1975, p. 761.
11. Patil, S. P., Shinde, V. M., Z. Anal. Chem., **265**, nr. 5, 1973, p. 349.

NICOLAE MOȘESCU
DEEA STEJARU
GEORGE KALMUȚCHI

Determinarea N-metilpirolidonei, folosită ca solvent în procesul de extracție a hidrocarburilor aromatice, prin spectrofotometrie de absorbție în UV

D.C. 543.422.6:547.745:66.062.2

Knowing the quality of the solvent throughout the functioning of the extraction installation of aromatic hydrocarbons from gasolines has been made possible by means of a determination method of N-methylpyrolidone by UV absorption spectrophotometry, after previous separation from the aqueous solution. The quantitative determination is achieved by using the absorption band of N-methylpyrolidone from 206 nm in absolute ethylic alcohol as solvent. The paper presents the results obtained by determining some synthetic mixtures as well as the N-methylpyrolidone used as solvent in the extraction process of aromatic hydrocarbons from gasolines. The method is rapid, precise and allows to establish the eventual solvent losses in the products resulting from the process.

N-metilpirolidona în soluție apoasă este folosită ca solvent în procesul de extracție a hidrocarburilor aromatice C_6—C_8 din benzine.

Procesul impune verificarea concentrației N-metilpirolidonei în flux, și a eventualelor pierderi în produsele finite. Eficiența procesului este strîns legată de concentrația solventului utilizat, și de puritatea acestuia. Puritatea scade în timp, din cauza compușilor de degradare ce apar datorită unor reacții de oxidare și de hidroliză a N-metilpirolidonei, în condițiile procesului de extracție.

Pentru a asigura solventului o eficiență maximă se impune cunoașterea calității acestuia în tot timpul funcționării instalației. Aceasta se realizează prin determinarea conținutului de N-metilpirolidonă în soluția apoasă.

În prezent conținutul de N-metilpirolidonă se determină prin metoda Kjeldahl, metodă ce se bazează pe transformarea azotului, conținut în molecula organică, în amoniac și dozarea acestuia. Metoda conduce la obținerea unor rezultate indirecte putînd fi aplicată numai în cazul probelor cu un conținut sub $1 \cdot 10^{-2}$% greutate, azot.

O altă metodă permite dozarea, prin antrenare, a conținutului de apă, din soluția apoasă, iar concentrația N-metilpirolidonei se stabilește prin diferență [1]. Valorile obținute pe această cale nu sînt exacte, deoarece odată cu apa este antrenată și o cantitate oarecare de N-metilpirolidonă.

În lucrarea de față se prezintă o metodă de determinare a N-metilpirolidonei, folosită ca solvent de extracție a hidrocarburilor aromatice C_6—C_8 din benzine, prin spectrofotometrie de absorbție în UV (200—360 nm).

Metoda de separare a N-metilpirolidonei din amestecul: apă, compuși de degradare și urme de hidrocarburi din fluxul tehnologic, a fost prezentată într-o lucrare anterioară [2] și constă în separarea pe o coloană cromatografică folosind tehnica eluției. După separare, N-metilpirolidona se obține în soluție de alcool etilic. Spectrul de absorbție în UV a N-metilpirolidonei în alcool etilic absolut, indică prezența unei bande de absorbție la $\lambda = 206$ nm, bandă utilizată pentru determinarea cantitativă a acesteia.

Partea experimentală

Înregistrarea spectrelor de absorbție s-a făcut cu ajutorul unui spectrofotometru SP-800 D Unicam, întrebuințîndu-se cuve de cuarț cu grosimea stratului de 1 cm.

S-a studiat spectrul de absorbție a N-metilpirolidonei în solvenți polari, ca apa și alcoolul etilic absolut. Spectrul N-metilpirolidonei în apă permite obținerea unei bande incomplet închisă, în domeniul lungimilor de undă mici, ceea ce împietează asupra repetabilității rezultatelor și deci a preciziei de determinare, cu toate că s-a folosit tehnica liniei de bază. Dimpotrivă folosirea alcoolului etilic absolut ca solvent, a permis obținerea de rezultate concludente și aceasta datorită închiderii perfecte a bandei atît la lungimi de undă mari cît și la lungimi de undă mici. Determinarea cantitativă se face folosind banda de absorbție a N-metilpirolidonei la 206 nm, în alcool etilic absolut cu ajutorul relațiilor:

$$C_{\text{N-metilpirolidonă \% gr.}} = \frac{Af}{KG} \times 100$$

unde:

A reprezintă absorbanța la 206 nm;

K — coeficientul de absorbție a N-metilpirolidonei;

f — factorul de diluție;

G — cantitatea de probă luată în analiză.

Relația este valabilă în cazul folosirii cuvelor cu grosimea stratului de 1 cm.

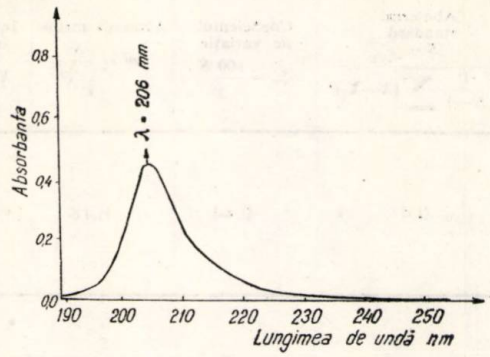


Fig. 1. Spectrul de absorbție în UV al N-metilpirolidonei, în alcool etilic absolut.

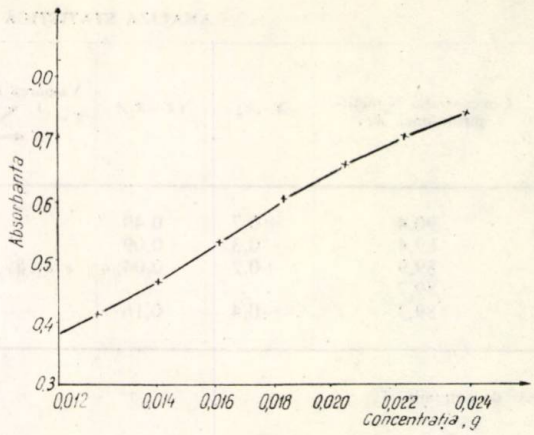


Fig. 2. Curba de etalonare.

Factorul de diluție se obține cu ajutorul relației:

$$f = \frac{D}{g}$$

unde:

g este cantitatea de amestec N-metilpirolidonă și alcool luată din soluția obținută după separare;

D — g + grame alcool etilic necesar diluției.

Pentru stabilirea domeniului de aplicabilitate a metodei s-a trasat curba de etalonare, folosindu-se probe de concentrații cunoscute de N-metilpirolidonă pură, în alcool etilic absolut.

Tabelul 1

CURBA DE ETALONARE PENTRU N-METILPIROLIDONA (λ = 206 nm)

Nr. crt.	Concentrația în N-metilpirolidonă	A	K
1	0,0121	0,4123	351
2	0,0141	0,4655	329
3	0,0162	0,5320	329
4	0,0182	0,5985	328
5	0,0200	0,6516	322
6	0,0221	0,7049	319
7	0,0241	0,7315	303

A = absorbanța
K = coeficientul de absorbție.

Din datele din tabelul 1 și din forma curbei de etalonare reiese faptul că legea lui Beer este respectată numai pentru probe a căror concentrație de înregistrare și absorbanță este cuprinsă între 0,012 și 0,020 g și respectiv 0,4 și 0,7 g, ceea ce obligă să se lucreze numai între aceste limite. Coeficientul de absorbție trebuie verificat din cînd în cînd din cauza unor mici modificări ce pot apare în funcționarea aparatului, și cînd se schimbă proveniența alcoolului etilic.

Rezultate și discuții

Cu ajutorul metodei descrise s-a determinat conținutul de N-metilpirolidonă în unele amestecuri sintetice, comparativ cu valorile calculate. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 2. Din tabel reiese că eroarea relativă se încadrează în limitele admise ale metodelor spectrale.

Tabelul 2

REZULTATE OBȚINUTE LA DETERMINAREA UNOR AMESTECURI SINTETICE

Nr. crt.	N-metilpirolidonă calculată,		Determinarea după absorbția în UV		Eroare relativă, %
	g	% gr.	g	% gr.	
1	0,1225	91,8	0,1240	92,8	1,1
2	0,1313	88,1	0,1330	89,2	1,3
3	0,1109	88,1	0,1110	88,1	—
4	0,1572	74,5	0,1563	74,0	0,7
5	0,1060	72,4	0,1090	72,6	0,3
6	0,1055	14,9	0,1059	14,9	—
7	0,0136	9,1	0,0140	9,3	2,3
8	0,0116	6,4	0,0113	6,1	4,7
9	0,0810	4,1	0,0900	4,5	10,0
10	0,0101	0,96	0,0102	0,96	—

Tabelul 3

REZULTATELE OBȚINUTE LA DETERMINAREA N-METILPIROLIDONEI DIN SOLVENTUL DE EXTRACȚIE A HIDROCARBURILOR AROMATICE C_6—C_8

Proba	K	Cantitatea de probă luată în lucru, g	Factor de diluție f	A	Concentrație N-metilpirolidonă % gr.
1	332	0,1278	1,4	0,5586	1,8
2	332	0,1254	4,5	0,5453	5,8
3	332	0,1288	10,0	0,5852	13,7
4	332	0,1159	7,2	0,5453	10,1
5	332	0,1252	20,3	0,4783	23,3
6	332	0,1286	34,4	0,4788	35,5
7	332	0,1241	39,7	0,5320	51,2
8	332	0,1004	41,7	0,5320	66,5
9	332	0,1235	50,1	0,6118	74,7
10	332	0,1067	70,2	0,4424	87,5

Metoda a fost aplicată pentru cunoașterea calității solventului în tot timpul funcționării instalației de extracție a hidrocarburilor aromatice C_6—C_8 din ben-

Tabelul 4

ANALIZA STATISTICĂ A DATELOR EXPERIMENTALE

Nr. det.	Concentrația N-metil-pirolidonei, X_i	$X-X_i$	$(X-X_i)^2$	Valoarea medie $X=\frac{1}{N}\sum X_i$	Abaterea standard $S=\sqrt{\frac{1}{N-1}\sum(X-X_i)^2}$	Coeficientul de variație $\%=\frac{100\,S}{X}$	Abaterea medie $Sm=\frac{S}{\sqrt{N}}$	Intervalul de încredere $X\pm\frac{t^x(95)S}{N}$
1	90,4	+0,7	0,49					
2	89,4	−0,3	0,09					
3	89,9	+0,2	0,04	89,7	0,4	0,44	0,18	(89,7±0,5)%
4	89,7	—	—					
5	89,3	−0,4	0,16					

N = număr de determinări

zine, și pentru stabilirea pierderilor de N-metilpirolidonă în produsele finite rezultate din proces.

În tabelul 3 sînt prezentate rezultate obținute la analiza a 10 probe din instalație. Analiza statistică a datelor experimentale este prezentată în tabelul 4 [3]. Rezultă că abaterea standard, coeficientul de variație, abaterea medie și intervalul de încredere se încadrează în limitele admise ale metodelor spectrale.

Concluzii

Folosindu-se spectrofotometria de absorbție în UV a fost elaborată o metodă de determinare a N-metilpirolidonei, întrebuințată ca solvent de extracție a hidrocarburilor aromatice din benzine, și a pierderilor de solvent în produsele finite ale instalației. Metoda este rapidă, precisă și permite un control operativ a procesului de extracție.

Bibliografie

1. Ioanesi, N., Teșcan V., Conrad M., Analize de laborator în prelucrarea țiteiului — Ed. tehnică, București, 1966.
2. *** Raport I.C.P.R.P. nr. 1424, 1974
3. Suciu, G. și Tunescu, R. Ingineria prelucrării hidrocarburilor — Petrol — Petrochimie, — Ed. tehnică, București, 1973.

* * *

recenzie

ROBERT A. HENDRIE: Granulated fertilizers. **Îngrășăminte granulate.** Ed. Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, 1976, 330 pag.

În ultimul timp practica granulării s-a perfecționat rapid și a ajuns o operație de inginerie chimică de mare importanță, în special în legătură cu cererea crescîndă înregistrată în ultimii 15 ani pentru îngrășămintele mixte și concentrate în substanță activă, la care tendința de aglomerare se accentuează și apar probleme privind modul lor de distribuire.

Obținerea îngrășămintelor în formă granulară îmbunătățește însușirile fizice ale produselor, făcîndu-le apte atît pentru depozitare, cît și pentru aplicare.

Prin operația de granulare se obțin o serie de avantaje:

— se previne sau reduce aglomerarea;
— se înlătură praful și formarea bulgărilor;
— se obțin particule uniforme, cu rezistență mecanică satisfăcătoare.

Conținutul volumului se bazează pe descrierea patentelor din S.U.A. referitoare la îngrășăminte granulate. În acest fel cartea furnizează informații tehnice detaliate, constituind o trecere în revistă a metodelor de obținere a îngrășămintelor granulate, servind în același timp ca ghid asupra literaturii americane de brevete din acest domeniu.

Sînt descrise peste 260 procedee și sînt prezentate cîteva sute de exemple în legătură cu tehnologia de obținere a îngrășămintelor granulate și cu progresele înregistrate în ultimii 20 de ani în industria îngrășămintelor, conținute în literatura americană de brevete.

În primul capitol al volumului se tratează despre obținerea îngrășămintelor cu fosfor, iar dintre acestea, superfosfatul simplu, concentrat și îmbogățit, prezentîndu-se posibilități de preparare a granulelor poroase și rezistente, neaglomerabile, cu randamente bune. Referitor la fosfații de calciu, se descriu procedee pentru obținerea metafosfatului vitros sau incomplet hidrolizat, a fosfatului dicalcic-îngrășămînt și furajer. În același capitol se redă metoda de valorificare ca îngrășămînt a nămolului de la evaporarea acidului fosforic, de preparare a termofosfaților de potasiu și defluorurați, precum și de peletizare a rocii fosfatice.

În capitolul despre fosfații de amoniu se descriu căile de îmbunătățire a procedeului de preparare prin neutralizarea acidului fosforic, ca de exemplu utilizarea diferitelor forme de reactoare sau prin atacul fosfatului natural cu acid sulfuric în amestec cu alt acid, precum și modalitatea de evitare a aglomerării granulelor.

Alte capitole se referă la obținerea produselor pe bază de azotatsulfat de amoniu, a ureei ca atare sau în amestec cu sulf, fosfați de amoniu, metafosfat de potasiu.

Dintre compușii de potasiu sînt tratați: clorura, sulfatul, fosfatul de magneziu și potasiu, îngrășămintele P—K.

Capitolele următoare sînt consacrate metodelor de condiționare a granulelor de îngrășăminte și de obținere a îngrășămintelor mixte, a îngrășămintelor mixte din deșeuri organice, a îngrășămintelor cu solubilizare lentă (polifosfați de amoniu, îngrășăminte P—K, uree-formaldehidă etc.).

Fiecare brevet are menționat numărul și autorul, data înregistrării, firma deținătoare. Se redă tehnologia respectivă, se prezintă schema tehnologică de obținere a produselor, aparatura, parametrii de lucru aplicați, iar la sfîrșit, rețetele de fabricație. În unele cazuri se fac considerațiuni teoretice și economice, ilustrate prin tabele comparative sau grafice.

Volumul reprezintă o sursă de informare foarte bogată, fiind util atît cercetătorilor, cît și proiectanților.

EUGENIA TOMESCU

VASILE RUSU
TULIU SIMONESCU

Noi aplicații analitice ale unor compuși sulfonamidici.

IX. Determinarea arsenului în urme cu *p*-argentosulfamidobenzoat de sodiu

D.C. 543.43:546.19

The arsenic hydryde resulted from a previous reduction of the arsenic compounds reacts with the silver combination of the *p*-sulphamidobenzoic acid in presence of piperazine with the forming of an intensely coloured and very stable silver sol with a marked light absorbtion maximum at 400 nm.
The optimum concentration domain ranges from 0,1 to 8 μg arsen/milliliter with errors not bigger than 2%.
The method enjoys various applications.

Din cantități echimoleculare de *p*-sulfamidobenzoat de sodiu și azotat de argint, se obține combinația de argint a acestui acid solubilă în alcalii, care este redusă de hidrogenul arseniat cu formarea unui sol de argint fin divizat și foarte stabil de culoare galbenă-aurie pînă la roșie-brună.

Ciuhandu și Rocsin [1] au utilizat pentru întîia dată acest reactiv pentru decelarea arsenului.

Sensibilitatea lui ridicată a constituit principala premisă pentru ulterioara aplicare în scopuri cantitative [2, 3] întrecînd în sensibilitate toate procedeele fotometrice cunoscute.

Simonescu și Rusu [4] au utilizat cu succes pentru determinarea microcantităților de arsen, după aceeași prealabilă reducere la hidrogen arseniat, combinația de argint a sulfanilamidei, arătînd că proprietatea de a forma soluri colorate este o caracteristică și a altor compuși argentosulfonamidici în mediu alcalin.

În toate cazurile reducerea compușilor de arsen la hidrogen arseniat se face cu zinc și acid sulfuric, respectiv clorhidric.

Vehiculantul hidrogenului arseniat în soluția reactivului este hidrogenul care reduce și el soluția alcalină de *p*-argentosulfamidobenzoat de sodiu, însă mult mai încet [5].

Este foarte probabil ca hidrogenul arseniat să reacționeze cu reactivul în trei etape [1]: o etapă rapidă corespunzătoare fixării arsenului de către soluția reactivului sub formă de arseniură de argint și etapele mai lente, care sînt reacțiile de oxidare la arsenit, respectiv arseniat concomitent cu reducerea ionilor de argint la metal.

Reducerea reactivului de către hidrogen este serios influențată de temperatura și de alcalinitatea soluției [5].

Din încercările autorilor de a oxida arseniții la arseniați cu o soluție alcalină de *p*-argentosulfamidobenzoat de sodiu [6] rezultă că reacția este cantitativă numai în cazul încălzirii probelor pe baia de apă la fierbere timp de 2 min.

O soluție alcalină de *p*-argentosulfamidobenzoat de sodiu, care a reținut hidrogenul arseniat prin ședere își mărește absorbția, ceea ce impune ca o strictă necesitate efectuarea măsurătorilor fotometrice la un timp bine precizat [3].

Pe de altă parte gradul diferit de avansare a reacțiilor de oxidare a ionului As^{3-} de către soluția reactivului, mult influențat de temperatură, impune ca o strictă necesitate termostatarea reactivului întrucît absorbția probelor suferă modificări cu circa 3,5% per grad [3].

Deși sensibilitatea reactivului este excelentă condițiile oarecum rigide în care trebuie efectuate determinările limitează posibilitățile de aplicare a metodei.

Capacitatea oxidoreducătoare a soluției alcaline de *p*-argentosulfamidobenzoat de sodiu, crește mult prin mărirea concentrației în ioni de OH^-. Acest lucru își găsește explicația în reacțiile de deprotonare succesivă pe care le suferă ligandul și în consecință în soluție vor exista specii diferite care conțin ioni de argint în funcție de *p*H.

Deși prin creșterea alcalinității și a temperaturii se poate realiza oxidarea hidrogenului arseniat pînă la etapa de arseniat corespunzător cu reducerea a 8 echivalenți de ioni de argint, probele-martor cresc foarte mult datorită reducerii simțitoare a reactivului, în aceste condiții, de către hidrogen încît o astfel de cale este inabordabilă.

Singura cale considerată rezonabilă de către autori a fost aceea de a găsi o altă componentă a reactivului în locul hidroxidului de sodiu, care să furnizeze ioni de OH^- soluției în cantitate mai mică și în același timp să permită o mai riguroasă menținere a unei concentrații relativ constante a acestora.

În urma unor încercări efectuate s-a optat pentru soluția apoasă de piperazină în calitate de componentă bazică.

Într-o lucrare anterioară [7] s-a arătat că soluția de acid *p*-sulfamidobenzoic suferă prin adiționare cu alcalii un proces de deprotonare, în funcție de

* Nota VIII a apărut în Rev. Chim. **28**, nr. 1, 1977, p. 78

*p*H-ul soluției, în mediu puternic alcalin și în prezență de ioni de argint realizîndu-se neutralizarea tuturor celor trei protoni.

Dacă se notează acidul *p*-sulfamidobenzoic cu H_3A, considerînd că soluția de *p*-argentosulfamidobenzoat de sodiu este preparată prin amestecarea de cantități echimoleculare de azotat de argint și *p*-sulfamidobenzoat de sodiu la adiționarea cu piperazină rezultă ionul $AgHA^-$ care, în urma disocierii, pune în libertate ioni de argint într-o concentrație constantă întreținută de echilibrul:

$$AgHA^- \rightleftarrows Ag^+ + HA^{2-} \qquad (1)$$

Hidrogenul arseniat fixat inițial sub formă de arseniură de argint este oxidat concomitent pînă la arsenit.

Noua compoziție a reactivului propusă limitează practic influența temperaturii (pe intervalul 18—32°C) asupra reacției dintre hidrogenul arseniat și *p*-argentosulfamidobenzoatul de sodiu și neajunsurile legate de fotometrarea probelor la un timp bine precizat, oferind condiții mai convenabile de determinare.

Partea experimentală

Aparatura și reactivii

— Spectrofotometru „Spekol" Carl Zeiss-Jena, pentru măsurarea absorbției solului de argint.

— Azotat de argint $4 \cdot 10^{-2}$ M.p.a.

— *p*-sulfamidobenzoat de sodiu $4 \cdot 10^{-2}$ M.p.a. Se prepară din cantitatea corespunzătoare de acid *p*-sulfamidobenzoic, care se adiționează cu hidroxid de sodiu.

— Soluție de piperazină. 4 g hidrat de piperazină cu 6 molecule de apă se completează cu apă distilată la un volum final de 100 ml.

— Soluție de acid clorhidric care conține 2 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ în 100 ml de acid de concentrație 32—34% și puritate p.a.

— Soluție de iodură de potasiu p.a. 15%.

— Acetat de plumb 10% p.a.

— Zinc pilitură p.a.

— Soluție-etalon de arsen cu un conținut de 100 μg/ml preparată din As_2O_3 de puritate p.a.

— Soluția reactiv: se prepară la nevoie agitînd un volum de azotat de argint $4 \cdot 10^{-2}$ M cu un volum de *p*-sulfamidobenzoat de sodiu $4 \cdot 10^{-2}$ M la care, după omogenizare, se adaugă un volum din soluția de hidrat de piperazină. Reactivul trebuie să fie incolor și perfect transparent.

Modul de lucru

Pentru analiză se preferă o cotă-parte de 10 ml cu un conținut în arsen cuprins între 0,1 și 8 μg arsen/ml.

Dacă soluția conține anioni reductibili ca nitrați, nitriți, clorați, compuși peroxo sau substanțe, care formează prin descompunere produși ce pot produce interferențe ca fosfuri, sulfuri, tiosulfați, acestea sînt îndepărtate în prealabil înainte de a aduce soluția la balon cotat prin evaporare cu acid sulfuric.

În cazul prezenței metalelor grele în cantități care pot produce interferențe se recomandă o eventuală separare a arsenului prin extracție cu benzen în mediu puternic clorhidric [8].

Proba de analizat se introduce într-o eprubetă cu pereți groși peste care se adaugă în continuare 1 mm din soluția de iodură de potasiu și 2 ml din soluția de acid clorhidric, care conține clorură stanoasă.

După un repaus de 15 min se adaugă în continuare un gram pilitură de zinc și se astupă eprubeta cu un dop de cauciuc străbătut de un tub de sticlă îndoit de două ori în unghi drept și terminat cu o capilară care se sprijină pe fundul unei eprubete înguste care conține 4 ml din soluția de *p*-argentosulfamidobenzoat de sodiu.

În drumul lor gazele străbat un tampon confecționat prin răsucirea unei benzi înguste de hîrtie de filtru umectată cu o picătură din soluția de acetat de plumb care reține hidrogenul sulfurat. Dispozitivul utilizat în aceste condiții [9] nu mai necesită termostatarea reactivului.

Operînd cu un gram de pilitură de zinc și efectuînd atacul la temperatura camerei degajarea hidrogenului arseniat este practic terminată într-o oră.

O înălțime a coloanei de lichid a reactivului de 100 ml asigură reținerea integrală a hidrogenului arseniat.

Rezultate

Virajul soluției de *p*-argentosulfamidobenzoat de sodiu se observă cu atît mai repede cu cît concentrația arsenului în probă este mai mare.

Solul rezultat are un maxim de absorbție la 400 nm după cum rezultă din figura 1.

Încărcătura electrică negativă a particulei coloidale a fost stabilită prin electroforeză.

Determinarea are loc în baza unei curbe de etalonare trasată în prealabil pe concentrații cunoscute de arsen. O astfel de curbă obținută după un interval de barbotare de o oră este redată în figura 2. Corespunzător curbei de etalonare pentru coeficientul molar de extincție se obține o valoare de $1,8 \cdot 10^4$ l/mol.cm.

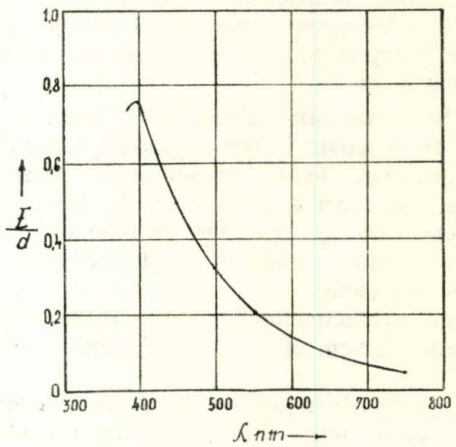


Fig. 1. Absorbția de lumină a solului de argint în funcție de lungimea de undă.

Măsurătorile fotometrice au fost efectuate la 400 nm, iar ca probă-martor s-a utilizat soluția reactivului barbotată în aceleași condiții și care permite înlăturarea erorilor cauzate de un eventual conținut în arsen a reactivilor, precum și a slabei reduceri de către hidrogen.

În baza experiențelor efectuate se poate aprecia că circa 85% din conținutul de arsen al probelor este redus în primele 30 min, iar în decurs de o oră se realizează reducerea integrală a arsenului la hidrogen arseniat.

Tabelul 1

REZULTATELE DETERMINĂRILOR EFECTUATE PE PROBE CU UN CONȚINUT CUNOSCUT DE 20 μg ARSEN

Arsen găsit, μg	Diferența, μg	Eroarea, %
20,2	+0,2	+1
20,24	+0,24	+1,2
19,8	−0,2	−1
19,95	−0,05	−0,25
19,6	−0,4	−2
20,3	+0,3	+1,5
19,9	−0,1	—0,50
19,8	−0,2	−1
20,2	+0,2	+1
20,1	+0,1	+0,5

În tabelul 1 sînt prezentate analizele de control efectuate pe probe cu un conținut cunoscut de 20 μg arsen.

Autorii atrag atenția asupra calității zincului utilizat la reducere și asupra formei de prezentare a lui, zincul pilitură oferind o suprafață de atac pe unitatea de masă aproximativ constantă pe cînd alte sorturi de zinc eventual granulele de diferite dimensiuni nu întrunesc această cerință.

Utilizarea altor reactivi atrage după sine necesitatea efectuării unei noi curbe de etalonare.

Prezența stibiului deranjează deoarece și hidrogenul stibiat reduce soluția de *p*-argentosulfamidobenzoat de sodiu [10].

Cînd aceste două elemente sînt prezente simultan se impune separarea lor printr-un procedeu adecvat.

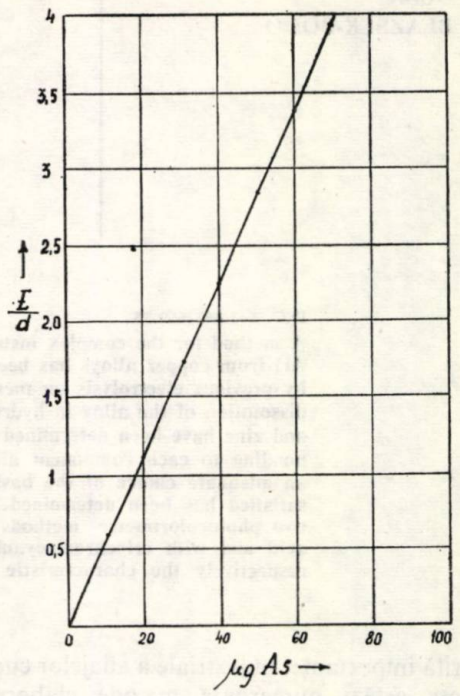


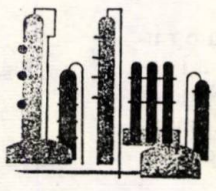
Fig. 2. Curbă de etalonare pentru determinarea arsenului.

Soluția apoasă de *p*-azotat de argint și sulfamidobenzoat de sodiu adiționată cu piperazină permite limitarea practică a influenței temperaturii asupra reacției hidrogenului arseniat cu aceasta pe intervalul de temperatură 18—26°C, precum și păstrarea unei constanțe a absorbției probelor încă 30 min. după terminarea barbotării.

În forma prezentată metoda poate găsi aplicații la determinarea microcantităților de arsen în produse biologice, alimente, gaze toxice, produși chimici, precum și în alte scopuri.

Bibliografie

1. Ciuhandu, G., Rocsin, M., Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R., 3—4, 1959, p. 77.
2. Ciuhandu, G., Rocsin, M., Z. analyt. Chem., 172, 1960, p. 268.
3. Ciuhandu, G., Roșcovanu, A., Cuțui, M., Chem. analyt., 50, 1968, p. 489.
4. Simonescu, T., Rusu, V., A IV Conferință Republicană de Chimie Fizică Generală și Aplicată. București, 2—5 sept. 1974. Rezumat VII-13, p. 226.
5. Ciuhandu, G., Chicu, A., Z. phys. Chem., Leipzig, 249, 1972, p. 133.
6. Rusu, V., Date nepublicate.
7. Simonescu, T., Rusu, V., Kiss, L., Rev. Chim. 26, 1975, p. 75.
8. Fischer, W., Harre, W., Angew. Chemie., *66*, 1954, p. 165.
9. Ciuhandu, G., Culegere de lucrări metodologice și documentare. Ministerul Sănătății, Buc. 1963, p. 67.
10. Ciuhandu, G., Rocsin M., Z. analyt. Chem. 174, 1960, p. 118.



BÉLA TŐKÉS
SILVIA DUȘA
AGNES BLAZSEK-BODÓ

Determinarea instrumentală a unor componenți din aliajele cuprului

D.C. 543.062:669.35

A method for the complex instrumental analysis of some components (Sn, Pb, Zn, Al) from copper alloys has been worked out. The copper excess has been removed by previous electrolysis on mercury cathode of the solution obtained following the dissolution of the alloy in hydrochloric acid in the presence of H_2O_2. The tin, lead and zinc have been determined by the polarographic method. The gradients corresponding to each component allowed their qualitative and quantitative analysis by an adequate choice of the basic solution. The field in which Ilkovič equation is satisfied has been determined. Aluminium has been determined comparatively by two photocolorimetrc methods (with the ammonium salt of the aurintricarboxilic acid and with eriochromecyanine). The validity field of the Lambert-Beer law, respectively the characteristic experimental errors have been pointed out.

Datorită importanței industriale a aliajelor cuprului, se cunosc astăzi numeroase metode elaborate în vederea analizei lor chimice [1]. În acest scop o pondere deosebită o dețin metodele instrumentale, care permit de regulă o selectivitate, reproductibilitate și operativitate mărită față de cele clasice. Cu toate acestea, datorită complexității problemelor a căror rezolvare se impune în cursul analizei unui aliaj policomponent, metodele propuse sînt adesea extrem de laborioase, rezolvate în mai multe etape, ceea ce mărește desigur și aria surselor de erori posibile. În lucrarea de față autorii prezintă o metodă complexă de analiză a conținutului în plumb, staniu, zinc și aluminiu al unor aliaje de cupru, combinînd metoda polarografică cu cea spectrofotometrică. Deși aceste metode sînt relativ des utilizate în scopul propus [2—12], problema determinării operative a componenților enumerați din aceeași probă nu este considerată ca rezolvată.

Partea experimentală

Pregătirea probei pentru analiză

Dizolvarea probei. Se cîntărește la balanță analitică circa 1 g din proba de analizat. Se adaugă alternativ 5 cm³ de HCl concentrat și 5 cm³ de perhidrol, în total 10 cm³ din fiecare. Deoarece la început reacția de dizolvare este foarte energică, perhidrolul se adaugă picătură cu picătură. Soluția se fierbe la flacără mică timp de 10 min, iar pentru îndepărtarea completă a excesului de apă oxigenată, se mai menține pe baie de apă încă 20—25 min. Se aduce cantitativ într-un balon cotat de 100 cm³ și se completează la semn cu apă distilată. Dizolvarea nu se efectuează în acid azotic, deoarece în acest mod s-ar forma acid stanic polarografic inactiv.

Separarea electrolitică a cuprului de ceilalți componenți ai aliajului. Cuprul, componentul principal al aliajelor studiate, deranjează în special în concentrații mari, determinarea cantitativă a celorlalți componenți. Acest fapt face necesară fie mascarea chimică, fie îndepărtarea cuprului din soluțiile de analizat. Se preferă îndepărtarea lui electrochimică, procedeu prin care însăși compoziția sistemului se simplifică, reducîndu-se astfel probabilitatea interferențelor [5, 13].

Separarea electrolitică a cuprului se efectuează într-un electrolizor compus dintr-un vas de circa 100 cm³ (⌀ = 5—6 cm), în care se găsește soluția de electrolizat și cei doi electrozi: un catod de mercur și un anod de platină, sub formă de spirală. Potențialul electrodului de lucru (catodul de mercur) va fi controlat, în raport cu un electrod de referință de specia a doua (calomel saturat, ECS), cu ajutorul unui potențiometru. Vasul de electroliză se leagă de o sursă de curent continuu, cu tensiune reglabilă între 0—10 V (fig. 1).

Se toarnă în vasul de electroliză circa 50 cm³ soluție 1%, se dizolvă în ea 3 g hidroxilamină (depolarizant anodic [14]), și se introduc electrozii de mercur și de platină în soluție. Tensiunea exterioară aplicată (la început circa 5—6 V) se reglează în așa fel încît potențialul electrodului de lucru să nu depășească

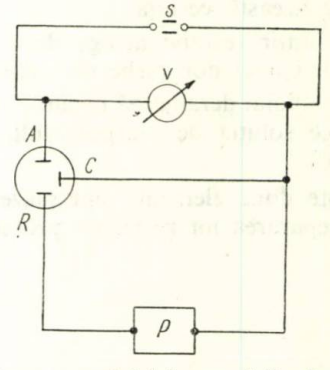


Fig. 1. Schema montajului separării electrolitice a cuprului:
S — sursa de curent; *V* — voltmetru; *P* — potențiometru; *A* — anod; *C* — catod; *R* — electrod de referință (calomel).

300 mV față de ECS, pentru a se evita depunerea simultană a celorlalte metale cu cuprul, în ordinea crescîndă a potențialelor negative de depunere (Sn, Pb). Soluția se electrolizează pînă la dispariția culorii albastre. Pentru accelerarea procesului, proba se omogenizează cu un agitator magnetic. Îndepărtarea cuprului este satisfăcătoare cînd cantitatea lui scade la o valoare comparabilă cu cantitățile celorlalți componenți din aliaj (fig. 2). Separarea electrolitică durează — în funcție de compoziția aliajului — circa 30—40 min.

Proba astfel pregătită se trece la analiza componenților. Plumbul, staniul și zincul se determină polarografic, iar aluminiul fotocolorimetric.

Analiza polarografică

Aparatura și tehnica de lucru generală aplicată la înregistrarea curbelor curent-tensiune, au fost identice cu cele publicate în lucrările anterioare ale autorilor [15]. Toate potențialele de electrod, respectiv potențialele de semiundă sînt raportate la cel al ECS.

Înregistrarea treptei polarografice a plumbului. Se amestecă 5 cm³ soluție obținută în urma separării electrolitice a cuprului cu 5 cm³ soluție de NaCN 2N, 9,8 cm³ soluție de NaOH 2N și 0,2 cm³ soluție de gelatină 1%. Se introduce o parte din această soluție în vasul polarografic, se îndepărtează oxigenul atmosferic dizolvat prin barbotare cu un gaz inert (azot sau metan purificat [15]) timp de 5 min și se înregistrează polarograma plumbului între —0,5 și —1,0 V la o sensibilitate convenabil aleasă, în funcție de conținutul în Pb al aliajului. Se obține o treaptă incompletă la $E_1/_2 = -0{,}680 \pm 0{,}006$V, a cărei înălțime, măsurată față de linia zero a galvanometrului, este proporțională cu concentrația plumbului.

Înregistrarea treptei comune a staniului și a plumbului. Se amestecă 5 cm³ din soluția electrolizată cu 15 cm³ soluție de bază compusă din HCl 1 M, NH_4Cl 4 M și gelatină 0,1%. Soluția se introduce în vasul polarografic și, după îndepărtarea oxigenului dizolvat, se înregistrează treapta polarografică între —0,3 și —0,8 V la o sensibilitate aleasă în mod convenabil. În această soluție de bază, staniul și plumbul furnizează o treaptă comună. Înălțimea treptei polarografice este proporțională cu suma celor două concentrații și apare la $E_1/_2 = -0{,}510 \pm 0{,}010$ V.

Înregistrarea treptei polarografice a zincului. Se amestecă 5 cm³ soluție electrolizată cu 2 cm³ soluție de NH_4OH 10 M, 0,2 cm³ soluție de gelatină 1% și se completează la 20 cm³ cu apă distilată. Soluția se introduce în vasul polarografic și, după îndepărtarea oxigenului dizolvat, se înregistrează polarograma zincului între —1,0 și —1,5 V. Înălțimea treptei polarografice ce apare la $E_1/_2 = -1{,}32 \pm 0{,}05$ V, este proporțională cu concentrația zincului.

Analiza spectrofotometrică a aluminiului

Determinările s-au efectuat comparativ, cu ajutorul unui spectrofotometru Spekol-Zeiss, folosind doi com-

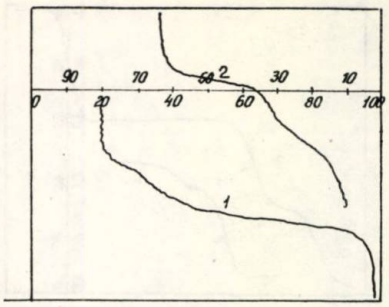


Fig. 2. Polarograma unui aliaj cu conținut de Sn și Pb înainte (1) și după îndepărtarea excesului de cupru (2). Curba 2 este înregistrată cu o sensibilitate de 3 ori mai mare.

plexanți cunoscuți ai aluminiului: sarea de amoniu a acidului aurintricarboxilic (aluminona) și eriocromcianina.

Metoda de determinare cu aluminona. Se construiește o curbă de etalonare cu un conținut între 10—60 μg aluminiu, procedînd astfel: într-o serie de baloane cotate de cîte 50 cm³ se pipetează pe rînd 10—15 cm³ apă, cantitățile de aluminiu corespunzătoare intervalului indicat, 1 cm³ HCl 5 M, 5 cm³ CH_3COONH_4 3,5 M, 1 cm³ gelatină 1%, se adaugă apoi apă distilată pînă la aproximativ 45 cm³, se amestecă bine, se adaugă 1 cm³ soluție de aluminonă 0,3% în CH_3COONH_4 3,5 M. Se închid baloanele și se încălzesc în baie de apă timp de 10 min. Se scot, se răcesc cu un jet de apă rece, și se completează la semn. Se fotometrează la 540 nm, față de proba oarbă. Pentru determinarea aluminiului din aliaje se folosește soluția electrolizată. Volumul soluției luată în lucru (respectiv diluția prealabilă) se alege astfel încît concentrația aluminiului să cadă în domeniul curbei de calibrare.

Soluțiile de aluminonă, acetat de amoniu și gelatină se prepară proaspăt în ziua determinării aluminiului. Reproductibilitatea măsurătorilor este influențată de condițiile de lucru (ordinea adăugării reactivilor, gradul de puritate, *p*H-ul soluției, timpul de încălzire etc.).

Metoda de determinare cu eriocromcianina. Se pipetează în baloane de 50 cm³ volume dintr-o soluție-etalon de aluminiu cu conținuturi repartizate uniform între 2—30 μg. Se adaugă 25 cm³ soluție de tioglicolat de Na 0,3% în apă cu un conținut de 10% etanol, pentru complexarea sau reducerea unor componenți care deranjează determinarea (Cu, Pb, Sn, Zn), 5 cm³ soluție de eriocromcianină, 5 cm³ soluție-tampon de acetat (*p*H = 5,9—6,0) și se completează cu apă distilată la 50 cm³. Reactivul se prepară în felul următor: 750 mg eriocromcianină se dizolvă în 200 cm³ apă, se adaugă 25 g NaCl, 25 g NH_4NO_3, 2 cm³ HNO_3 concentrat, se completează la 1000 cm³ cu apă. Densitatea optică se determină la 535 nm. Conținutul în aluminiu al aliajelor se determină din soluția electrolizată în același mod, după o diluție prealabilă, corespunzătoare intervalului de valabilitate a legii lui Lambert-Beer.

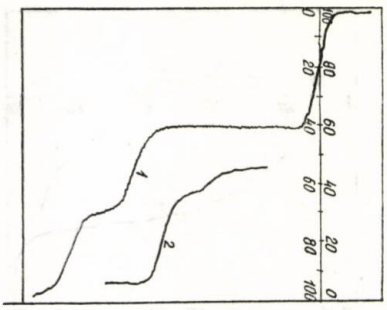


Fig. 3. Polarogramele unui aliaj cu conținut ridicat în Zn (41,3%) (curba 1), respectiv în Sn și Pb (total 14,3%) (curba 2).

Rezultate și discuții

Înălțimea treptelor polarografice ale metalelor studiate (Pb, Sn, Zn), variază liniar cu concentrația, verificîndu-se valabilitatea ecuației lui Ilkovič în condițiile de lucru prezentate. Ecuațiile liniilor de regresie sînt următoarele ($<C> = mM$, $<i_d> = \mu A$):

Pb (electrolit de bază: NaOH + NaCN):

$$\bar{i}_d = (6{,}721 \pm 0{,}064)\, C + (0{,}116 \pm 0{,}029)$$

$$n = 11;\ r = 0{,}9996;\ s_o = \pm 0{,}070\ \mu A$$

Pb (electrolit de bază: NH_4Cl + HCl):

$$\bar{i}_d = (7{,}215 \pm 0{,}038)\, C + (0{,}24 \pm 0{,}19)$$

$$n = 9;\ r = 0{,}99991;\ s_o = \pm 0{,}40\ \mu A$$

Sn:

$$\bar{i}_d = (8{,}22 \pm 0{,}13)\, C - (0{,}59 \pm 0{,}62)$$

$$n = 15;\ r = 0{,}9980;\ s_o = \pm 1{,}7\ \mu A$$

Zn:

$$\bar{i}_d = (7{,}978 \pm 0{,}097)\, C + (0{,}20 \pm 0{,}42)$$

$$n = 12;\ r = 0{,}9992;\ s_o = \pm 1{,}1\ \mu A$$

Liniaritatea este excelentă în toate cazurile. Ținînd cont de modul de pregătire a probelor, concentrațiile procentuale ale componenților se calculează din înălțimea treptelor polarografice cu ajutorul următoarelor ecuații corelative ($<i_d> = \mu A$; m — masa în g a aliajului dizolvat în 100 cm^3):

$$Pb\% = \frac{1}{m}(1{,}232\,\bar{i}_d - 0{,}140);\quad s_o = \pm 0{,}26\%$$

(electrolit de bază: NaOH + NaCN);

$$Pb\% = \frac{1}{m}(1{,}148\,\bar{i}_d - 0{,}265);\quad s_o = \pm 0{,}45\%$$

(electrolit de bază: NH_4Cl + HCl);

$$Sn\% = \frac{1}{m}(0{,}579\,\bar{i}_d + 0{,}39);\quad s_o = \pm 1{,}0\%$$

$$Zn\% = \frac{1}{m}(0{,}327\,\bar{i}_d - 0{,}054);\quad s_o = \pm 0{,}37\%$$

Pentru a se obține conținutul în Sn, se scade din înălțimea treptei globale a staniului și a plumbului intensitatea corespunzătoare conținutului în plumb citită din curba de calibrare, respectiv calculată din ecuația corelativă a acestuia, înregistrată în aceeași soluție de bază. Din diferența de curent se determină conținutul în staniu.

Erorile relative ale determinărilor cad în intervalul obișnuit al metodei polarografice.

Dacă concentrația componentului de determinat este de cel puțin 10% (ex. Zn, Sn), analiza lui polarografică se poate efectua fără separarea prealabilă a cuprului. În acest caz, polarograma va conține treptele ambelor metale, comparabile ca înălțime, ceea ce permite măsurarea lor simultană cu o precizie satisfăcătoare (fig. 3). Treptele polarografice furnizate de cupru, în special cea corespunzătoare transferului de electroni Cu(II)—Cu(I), în soluțiile de bază ale staniului respectiv ale zincului se pot utiliza chiar și pentru determinarea cantitativă a acestui metal.

Analiza cantitativă prin metoda polarografică a aluminiului prezintă dificultăți deosebite datorită faptului că trebuie asigurate condiții extrem de pretențioase de lucru [6], iar precizia este micșorată datorită formei necorespunzătoare a treptelor polarografice și a unor interferențe cu ceilalți componenți din sistem.

Determinarea sensibilă și specifică a aluminiului se realizează în primul rînd prin metoda spectrofotometrică, folosind drept reactivi coloranți organici cu grupări —OH și —COOH în moleculă, cu care ionul de aluminiu formează chelați colorați [7].

În cazul celor două metode spectrofotometrice propuse, din datele experimentale rezultă că legea lui Lambert-Beer se respectă într-un anumit interval de concentrații (între 10—60 μg Al cu aluminona, respectiv, între 2—30 μg Al cu eriocromcianina), permițînd determinarea acestui element (fig. 4). Efectuînd calculele de corelație, se obțin următoarele ecuații ale liniilor de regresie:

a. Metoda de determinare cu aluminona:

$$C = (130{,}2 \pm 7{,}5)\, E - (2{,}3 \pm 2{,}1)\ \mu g$$

$$n = 11;\ r = 0{,}9953;\ s = \pm 1{,}7\ \mu g$$

În ecuație, C prezintă numărul microgramelor de Al în volumul probei măsurate și E extincția.

b. Metoda de determinare cu eriocromcianina:

$$C = (24{,}90 \pm 0{,}63)\, E - (1{,}26 \pm 0{,}52)\ \mu g$$

$$n = 6;\ r = 0{,}9987;\ s_o = \pm 0{,}53\ \mu g.$$

Conținutul procentual în aluminiu al unei probe de aliaj va fi calculat astfel:

$$Al\% = \frac{C \cdot V}{100\ m},$$

în care V este diluția soluției electrolizate pînă la etapa fotometrării. Corelațiile sînt în ambele cazuri excelente.

Comparînd cele două metode, respectiv cele două ecuații corelative, se consideră că cea bazată pe formarea complexului de eriocromcianină prezintă anumite avantaje față de cealaltă metodă. Dozarea cu aluminona este mai laborioasă: datorită solubilității

reduse a complexului, este necesară transformarea lui în stare coloidală fin divizată şi stabilizarea acestei stări cu un stabilizator ales în mod potrivit (gelatina); pentru mărirea vitezei de formare a complexului, probele trebuie încălzite. În cazul folosirii eriocromcianinei aceste inconveniente nu apar datorită prezenţei grupării sulfonice în moleculă şi a solubilităţii mai mari a complexului, nefiind necesară folosirea gelatinei ca stabilizator. Complexantul fiind o sare de sodiu, deci complet disociat în anion, viteza complexării este mare şi fără încălzire. În afară de aceasta, panta curbei de etalonare în cazul acestei ultime metode este mai mare (fig. 4), ceea ce indică o sensibilitate sporită. Raportul coeficienţilor unghiulari (circa 5) exprimă şi cantitativ această diferenţă. Avantajele enumerate pledează pentru metoda de analiză folosind eriocromcianina.

Metodele polarografice şi spectrofotometrice propuse permit analiza calitativă şi cantitativă rapidă a componenţilor studiaţi din aliaje de cupru, cu o precizie mulţumitoare, în tot intervalul de variaţie a compoziţiilor care prezintă interes din punct de vedere practic (Sn : 1—14%; Pb: 0,5—6%; Zn: 30—45%; Al: 5—10%). În aceste condiţii de lucru prezenţa celorlalţi componenţi nu deranjează determinările.

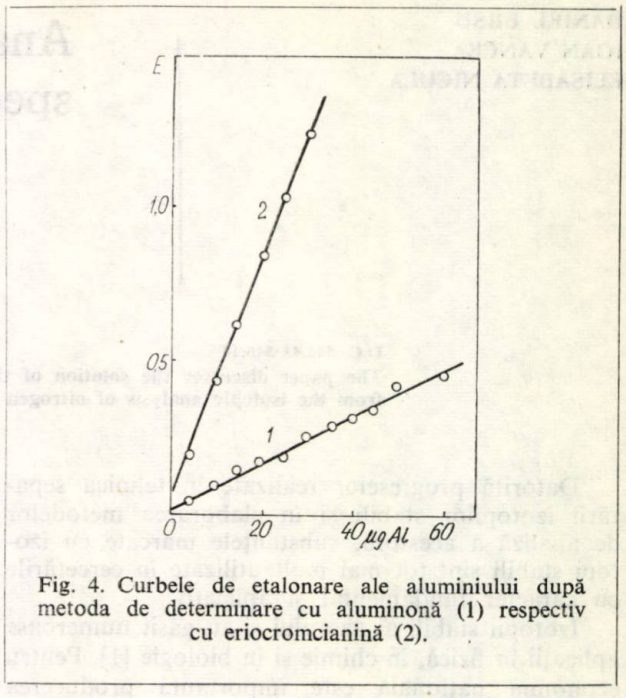


Fig. 4. Curbele de etalonare ale aluminiului după metoda de determinare cu aluminonă (1) respectiv cu eriocromcianină (2).

Concluzii

Metoda elaborată pentru determinarea conţinutului în plumb, staniu, zinc şi aluminiu al aliajelor de cupru este superioară, în special sub aspectul operativităţii în comparaţie cu metodele similare din literatură. În cazul etalonării puse la punct, o analiză completă necesită circa 3—4 ore, faţă de 8—10 ore necesare după celelalte metode. Operaţiile se simplifică mult datorită faptului că analiza polarografică şi spectrofotometrică a componenţilor se efectuează din aceeaşi soluţie stoc, obţinută în urma separării electrolitice prealabile a cuprului.

Bibliografie

1. Snell, F. D. şi Ettre, L. S., Encyclopedia of Industral Chemical Analysis, 10 Copper Alloys, Interscience, New York — London-Sydney-Toronto, 1970.
2. Meites, L., Polarographic Techniques, ed. 2. Interscience, New York, 1965.
3. Kryukowa, T. A., Sinyakowa, S. I. şi Arefiewa, T. W. Polarographische Analyse, VEB, Leipzig, 1964.
4. Spálenka, M., Metode polarografice în metalurgie. Ed. tehnică, Bucureşti, 1956.
5. Proszt, J., Györbiró, K. şi Cieleszky, V., Polarográfia, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1964.
6. Pyatnitski, I. V., Gluschchenko, L. M. şi Khonenko N. V., Zh. anal. Khim, 25, 1970, p. 189.
7. Babko, A. K. şi Pilipenko A. T., Kolorimetriás analizis, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1953, p. 257.
8. Babko, A. K. şi Pilipenko, A. T., Photometric Analysis, Mir, Moscow, 1971, p. 286.
9. Sandell, E. B., Colorimetric determination of traces of metals, Interscience, New York, 1959.
10. Charlot, G., Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minerale. Masson et Cie, Paris, 1966, p. 587.
11. Mustatin, J. S., Molot, L. A. şi Arkhangelskova, A. S., Zh. anal. Khim., 22, 1967, p. 1808.
12. Meites, L., Handbook of analytical chemistry, McGraw-Hill Book Comp., New York, 1963, p. 6.
13. Rechnitz, G. A., Controlled potential analysis, Pergamon, Oxford-London — New York — Paris, 1963.
14. Lingane, J. J., Electroanalytical Chemistry, Pergamon, New York, 1958.
15. Tőkés, B., Revue Roumaine Chim., 13, 1968, p. 1169.

* * *

brevet

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA POLI-α-ETINILNAFTALINEI

Brevet R.S.R. nr. 58598

Invenţia se referă la un procedeu pentru obţinerea poli-α-etinilnaftalinei prin polimerizarea monomerului la o temperatură de circa 30°C, în prezenţa unor catalizatori solubili cu formula generală: $Al(R)_2R'/Me(C_4H_8N_2O_2)_n$. 2X, unde R poate fi C_2H_5, C_3H_7, iC_4H_9; R' poate fi C_2H_5, iC_3H_7, iC_4H_9, Cl; Me poate fi Ni^{2+}, Co^{3+}, Fe^{2+}, în cantitate de 3% faţă de monomer.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— permite obţinerea unei conversii mari a monomerului în polimer;

— polimerii obţinuţi sînt total solubili în solvenţi organici obişnuiţi şi prezintă proprietăţi semiconductoare;

— polimerii se pot utiliza în industria lacurilor.

Dosar nr. 68140
Data înregistrării: 06.09.1971
Data publicării: 30.03.1976
Autori:
Acad. prof. ing. Cristofor Simionescu
Ing. Svetlana Dumitrescu
Ing. Virgil Percec
Ing. Ioan Negulescu

Int. cl.: C 08 F 1/32
Cl.: 39 c, 25/01
Titular:
Institutul de chimie macromoleculară „Petru Poni", Iaşi

DANIEL URSU
IOAN VANCEA
ELISABETA NICULA

Analiza izotopică a azotului prin spectrometria de masă

D.C. 543.43:546.17

The paper discusses the solution of the problems and the performances obtained from the isotopic analysis of nitrogen by the mass spectrophotometric method.

Datorită progreselor realizate în tehnica separării izotopilor stabili și în elaborarea metodelor de analiză a acestora, substanțele marcate cu izotopi stabili sînt tot mai mult utilizate în cercetările cu caracter fundamental și aplicativ.

Izotopii stabili ai azotului și-au găsit numeroase aplicații în fizică, în chimie și în biologie [1]. Pentru economia națională este importantă producerea substanțelor marcate cu azot-15 și utilizarea lor în studiul eficienței îngrășămintelor azotoase [2—8].

Spectrometria de masă este una dintre metodele cele mai precise și rapide de determinare a concentrațiilor izotopice. Analiza izotopică a azotului, prin spectrometria de masă, poate fi efectuată utilizînd direct unii compuși cu azot [9, 10] sau cel mai preferabil utilizînd azotul liber obținut printr-o prelucrare chimică a compușilor studiați [2, 5].

În cele ce urmează se tratează problema analizei izotopice, atunci cînd proba de analizat se prezintă sub formă de azot liber.

Spectrul de masă al azotului

Azotul are doi izotopi stabili ^{14}N și ^{15}N a căror abundență naturală este 99,634% și respectiv 0,366%. Distribuția izotopică naturală a speciilor moleculare ale azotului este:

$$^{14}N_2 = 99{,}269\,\%,$$
$$^{14}N\ ^{15}N = 0{,}730\,\% \text{ și } ^{15}N_2 = 0{,}001\,\%.$$

În sursa de ioni a spectrometrului de masă, proba de azot este ionizată prin bombardament electronic (energia electronilor este în general în domeniul 70—85 eV). Deoarece potențialul de ionizare al azotului este 15,5 eV, în spectrul de masă vor apare pe lîngă ionii simplu ionizați, ioni atomici și chiar ioni multiplu ionizați (fig. 1). Dacă în sursa de ioni se lucrează la presiuni mari, prin reacții ion-moleculă pot apărea și ionii N_3^+ și N_4^+ [11].

Raportul înălțimilor vîrfurilor (semnalelor) de la masele 28; 29 și 30 este tocmai raportul speciilor izotopice $^{14}N_2$, $^{14}N^{15}N$ și $^{15}N_2$ din probă, dacă nu sînt prezente impurități. Cele trei vîrfuri se pot folosi la calculul conținutului izotopic global. Este posibilă și utilizarea vîrfurilor de la masele 14 și 15 cu condiția ca pentru precizia dorită să nu conteze efectele izotopice de fragmentare. Au fost determinate următoarele rapoarte de fragmentare [12]:

$$\frac{^{14}N^+}{^{14}N_2^+} = 0{,}0673 \qquad \frac{^{14}N^+}{^{14}N\,^{15}N^+} = 0{,}0670 \qquad \frac{^{15}N^+}{^{14}N\,^{15}N^+} = 0{,}0606$$

Calculul conținutului global de azot-15

Concentrația globală de atomi ^{15}N se calculează cu relația:

$$^{15}N \text{ atomi } \% = \frac{(I_{29} + 2I_{30})}{2\,(I_{28} + I_{29} + I_{30})} \times 100 \qquad (1)$$

unde cantitățile notate cu I reprezintă înălțimea vîrfurilor de la masele specificate sub formă de indici inferiori (fără contribuția impurităților).

Relația (1) se utilizează în special cînd nu se dispune de informații privitoare la reacția homomoleculară de echilibrare izotopică:

$$^{14}N_2 + {}^{15}N_2 \rightleftharpoons 2\,{}^{14}N^{15}N \qquad (2)$$

Dacă se cunoaște constanta de echilibru K a reacției (2), expresia (1) poate fi scrisă numai în funcție de

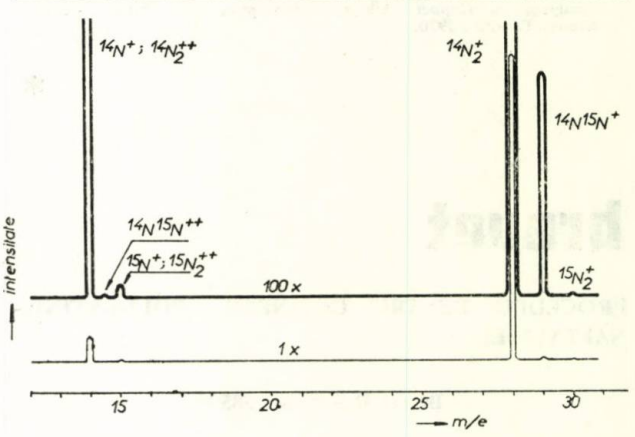


Fig. 1. Spectrul de masă al azotului natural (energia electronilor ionizanți 85 eV).

înălțimile vîrfurilor de la masele 28 și 29 [10]:

$$^{15}N \text{ atomi } \% = \frac{KR + 2}{2\,(KR^2 + KR + 1)} \qquad (3)$$

unde $R = I_{28}/I_{29}$.

Dacă proba este echilibrată izotopic, atunci distribuția speciilor izotopice moleculare va fi de tip Bernoulli (binomială) [9, 13]. Aceasta înseamnă că înălțimile celor trei vîrfuri moleculare vor fi:

$$\begin{aligned} I_{28} &= kx^2 \\ I_{29} &= 2kxy \\ I_{30} &= ky^2 \end{aligned} \qquad (4)$$

cu condiția ca $x + y = 1$, x și y fiind abundențele izotopilor ^{14}N și respectiv ^{15}N.

Cu sistemul (4) se poate calcula concentrația globală de ^{15}N utilizînd oricare combinație de 2 vîrfuri.

Astfel pentru concentrații mici de ^{15}N se folosește formula:

$$^{15}\text{N atomi } \% = \frac{100}{2R + 1}, \quad R = I_{28}/I_{29}$$

iar pentru concentrații mari:

$$^{15}\text{N atomi } \% = \frac{100}{\sqrt{R'} + 1}, \quad R' = I_{28}/I_{30}$$

Între 90—100 ^{15}N atomi% se folosește formula:

$$^{15}\text{N atomi } \% = 100\left(1 - \frac{1}{2R'' + 1}\right), \quad R'' = I_{30}/I_{29}$$

Alegerea formulei potrivite depinde de efectul impurităților prezente în probă și de intensitatea relativă a vîrfurilor.

Eliminarea influenței impurităților

Se consideră impuritate orice substanță care afectează rezultatul analizei izotopice.

O primă impuritate poate fi considerată gazul rezidual al spectrometrului de masă, care dă spectrul de fond.

O contribuție importantă la spectrul de fond o are oxidul de carbon care rezultă din reacția oxigenului cu carbura filamentului [14].

Contribuția spectrului de fond se elimină prin scăderea sa din spectrul probei.

În cursul procesului de preparare, precum și în timpul analizei proba poate fi impurificată cu aer din cauza neetanșeităților sau a insuficientei degazări. Din spectrul de masă al aerului (fig. 2) se determină rapoartele:

$$(I_{28}/I_{40})_{aer}, \ (I_{28}/I_{32})_{aer}, \ (I_{29}/I_{40})_{aer} \text{ și } (I_{29}/I_{32})_{aer}$$

Dacă în cursul preparării probei nu se formează și oxigen, înălțimea vîrfului de la masa 32 poate fi utilizată ca o măsură a cantității de aer în probă. În caz contrar se utilizează înălțimea vîrfului argonului de la masa 40.

Dacă vîrfurile măsurate în spectrul de masă al probei sînt: $(I_{28})_m$, $(I_{29})_m$, $(I_{32})_m$ și $(I_{40})_m$ atunci mărimile corecte vor fi:

$$I_{28} = (I_{28})_m - (I_{32})_m \, (I_{28}/I_{32})_{aer}$$

$$I_{29} = (I_{29})_m - (I_{32})_m \, (I_{29}/I_{32})_{aer}$$

sau

$$I_{28} = (I_{28})_m - (I_{40})_m \, (I_{28}/I_{40})_{aer}$$

$$I_{29} = (I_{29})_m - (I_{40})_m \, (I_{29}/I_{40})_{aer}$$

Într-un mod asemănător se fac corecțiile în cazul impurificărilor cu CO_2, CO și oxizi ai azotului. În aceste cazuri cunoscînd spectrele de masă a impurităților se calculează contribuțiile ionilor $^{12}C^{16}O^+$, $^{13}C^{16}O^+$ și $^{14}N^{16}O^+$ la masele 28; 29 respectiv 30.

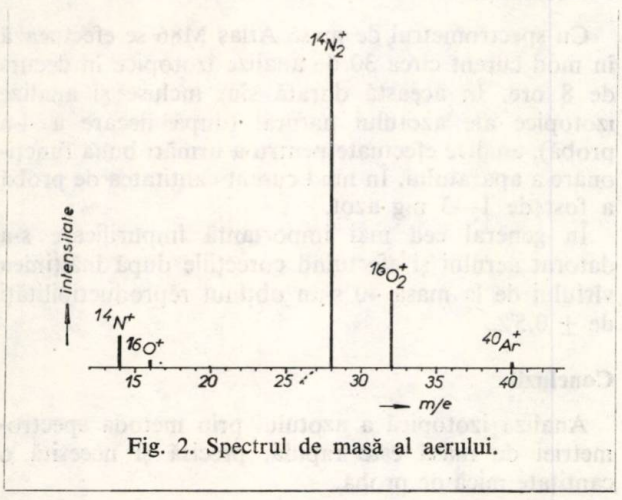


Fig. 2. Spectrul de masă al aerului.

Tabelul 1

DIFERENȚE DE MASĂ ȘI PUTERILE DE REZOLUȚIE NECESARE PENTRU SEPARAREA DUBLEȚILOR

Dubleți	Masa u.a.m.	$\Delta M \times 10^3$ u.a.m.	$M/\Delta M$
$^{14}N_2^+ - {}^{12}C^{16}O^+$	28	11,238	2 492
$^{12}C^{13}C^1H_3^+ - {}^{14}N_2^+$	28	20,690	1 353
$^{14}N^{15}N^+ - {}^{13}C^{16}O^+$	29	4,913	5 903
$^{12}C_2{}^1H_5^+ - {}^{14}N^{15}N^+$	29	35,951	807
$^{14}N_2{}^1H^+ - {}^{14}N^{15}N^+$	29	10,793	2 687
$^{14}N_2{}^1H^+ - {}^{13}C^{16}O^+$	29	15,706	1 846
$^{14}N^{15}N^+ - {}^{12}C^{16}O^1H^+$	29	0,445	65 169
$^{15}N_2^+ - {}^{14}N^{16}O^+$	30	2,231	13 447
$^{14}N^{15}N^1H^+ - {}^{15}N_2^+$	30	10,793	2 780
$^{12}C_2{}^1H_6^+ - {}^{15}N_2^+$	30	46,744	642

Dacă spectrometrul de masă are o putere de rezoluție mare, impuritățile pot fi stabilite pe baza determinării masei exacte fiind de asemenea posibilă și stabilirea contribuției cantitative. În tabelul 1 sînt date cîteva perechi de ioni, diferențele de masă și puterile de rezoluție necesare separării acestor dubleți.

Există substanțe care contribuie ca impurități prin ionii care rezultă în urma reacțiilor ion-moleculă la care participă ca partener neutru sau ionizat (tabelul 2).

În figura 3 se observă influența cantității de apă asupra rezultatului analizei izotopice a unei probe de azot cu concentrația izotopică de 19,675 ^{15}N atomi %.

Utilizînd capcane răcite cu azot lichid sau zăpadă carbonică, impuritățile condensabile de H_2O, CO_2, NO și N_2O pot fi într-o mare măsură reținute. În figura 4 sînt redate presiunile de vapori în funcție de temperatură pentru unele substanțe care pot interveni în analizele izotopice [23].

Tabelul 2

IONI PRODUŞI PRIN REACŢII ION-MOLECULĂ

Reacţia ion-moleculă	Masa produsului	Bibliografie
$N_2^+ + H_2 \rightarrow N_2H^+ + H$	29	[15,16]
$N_2^+ + H_2O \rightarrow N_2H^+ + OH$	29	[16]
$N_2^+ + O_2 \rightarrow NO^+ + NO$	30	[17]
$O_2^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + NO$	30	[18]
$N_2^+ + CO \rightarrow CO^+ + N_2$	28	[19]
$N_2^+ + NO \rightarrow NO^+ + N_2$	30	[20,21]
$N_2^+ + N_2O \rightarrow NO^+ + N_2 + N$	30	[22]

În cazul prezenţei impurităţilor H_2 şi O_2 pentru stabilirea concentraţiei izotopice reale, s-ar putea lucra în aceeaşi manieră ca şi la analizele izotopice de deuteriu, atunci cînd se urmăreşte eliminarea contribuţiei ionilor H_3^+. Se fac amestecuri de concentraţii cunoscute ale impurităţii şi variaţia raportului vîrfurilor măsurate experimental, în funcţie de concentraţia impurităţii, se extrapolează la zero.

Determinarea distribuţiei izotopice pe specii moleculare

Pentru determinarea distribuţiei izotopice pe specii moleculare a unei probe neechilibrate izotopic, se pare că ar trebui luate unele măsuri de precauţie. În acest sens trebuie evitat pe cît posibil contactul probei cu catalizatori şi suprafeţe calde. Este binecunoscută acţiunea de catalizator a W [24—26], Ta [24], Mo [28, 29] şi Re [30] (fig. 5), elemente din care se confecţionează suporţii şi filamentele termoemisive ale surselor de ioni cu bombardament electronic. Reacţia de echilibrare izotopică (2) este cu atît mai rapidă cu cît temperatura filamentului este mai înaltă.

Cu spectrometrul de masă Atlas M86, s-a măsurat o probă de azot provenind din uree marcată cu ^{15}N, pentru care s-a stabilit un conţinut global de 19,784 ^{15}N atomi %. Distribuţia izotopică măsurată este:

$$^{14}N_2 : {}^{14}N^{15}N : {}^{15}N_2 = 60{,}917 : 38{,}598 : 0{,}485$$

în timp ce pentru o probă echilibrată izotopic ar trebui să fie 64,346 : 31,740 : 3,914. Variind curentul de încălzire a filamentului de wolfram de la 2,5 la

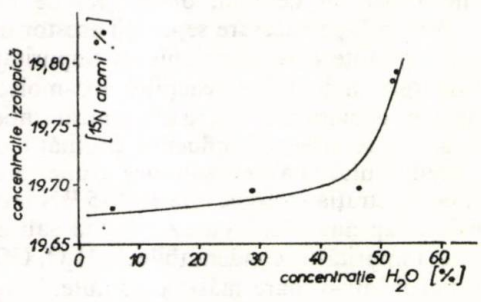


Fig. 3. Variaţia aparentă a concentraţiei izotopice în funcţie de concentraţia de apă a probei.

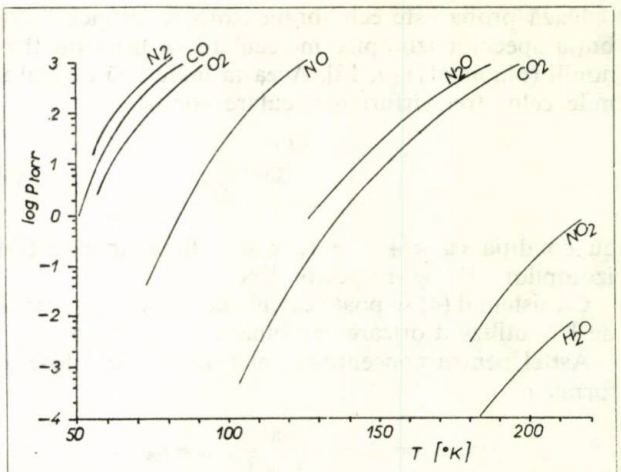


Fig. 4. Variaţia presiunilor de vapori în funcţie de temperatură.

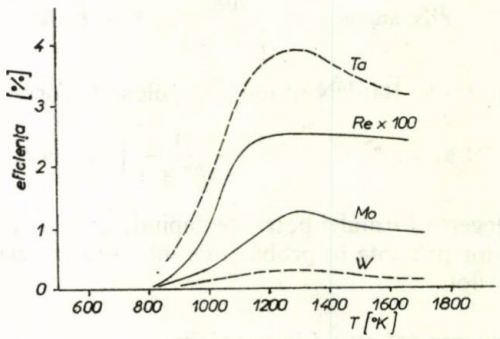


Fig. 5. Variaţia eficienţei Ta, Mo, W şi Re ca şi catalizatori în funcţie de temperatură.

3,0 A, s-a observat o creştere a intensităţii vîrfurilor de la masele 28 şi 30 cu 1% respectiv 3% şi o scădere a intensităţii vîrfului de la masa 29 cu 2%, deci o oarecare tendinţă de echilibrare.

Deoarece la majoritatea surselor de ioni cu bombardament electronic, ca şi în acest caz, filamentul este plasat în afara camerei de ionizare, contribuţia gazului echilibrat pe filament este mică. Dacă filamentul este plasat în camera de ionizare efectul ar putea fi mult mai mare [24—30].

Performanţe

Cu spectrometrul de masă Atlas M86 se efectuează în mod curent circa 30 de analize izotopice în decurs de 8 ore. În această durată sînt incluse şi analize izotopice ale azotului natural (după fiecare a 4-a probă), analize efectuate pentru a urmări buna funcţionare a aparatului. În mod curent cantitatea de probă a fost de 1—3 mg azot.

În general cea mai importantă impurificare s-a datorat aerului şi efectuînd corecţiile după înălţimea vîrfului de la masa 40 s-au obţinut reproductibilităţi de ± 0,5%.

Concluzii

Analiza izotopică a azotului prin metoda spectrometriei de masă este rapidă, precisă şi necesită o cantitate mică de probă.

Dacă proba de analizat este sub formă de azot liber, pentru stabilirea concentrației izotopice se utilizează porțiunea, din spectrul de masă, corespunzătoare ionilor moleculari.

Ionii moleculari, a căror abundențe sînt folosite la calculul concentrației izotopice, se aleg, în funcție de impuritățile prezente în probă și în funcție de domeniul de concentrație.

Problema impurităților, în unele cazuri se rezolvă prin purificarea probei, trecînd-o prin capcane răcite, iar în alte cazuri influența lor se elimină prin calcul.

Bibliografie

1. Văsaru, Gh., Izotopii stabili, Ed. tehnică, București, 1968.
2. Davidescu, D., Hera, Cr., Suteu, Gh., Bologa, M., Ursu, D., Lucrări științifice, seria Agronomie, IX, 1966, p. 197.
3. Bologa M., Olariu A., Ursu, D., Calancea L., Mihaly M. și Păun, V., Isotopenpraxis, 4, 1968, p. 65.
4. Calancea, L., Mihaly, M., Păun, V., Bologa, M., Olariu, A. și Ursu D., Isotopenpraxis, 4, 1968, p. 109.
5. Axente, D., Teză de doctorat, Cluj, 1973.
6. Calancea, L., Bologa, M. și Păun, V., Lucrările Conferinței Naționale de Știința Solului, Iași, 1970, Publicațiile Societății Naționale Române pentru Știința Solului, N. 10 B, 1972, p. 321.
7. Petrescu, O., Stănciulescu, G. și Bologa, M., III-e Colloque Européen et Mediterranéen sur le Contrôle de l'Alimentation des Plantes Cultivées, Budapesta, 4—10 septembrie 1972.
8. Hera, Cr., Triboi, E., Ghinea, L., Chiriță, V. și Bologa, M., An. I.C.C.P.T., XXXIX seria B, 1973, p. 101 și 219.
9. Birkenfeld, H., Haase, G. și Zahn, H., Massenspektrometrische Isotopenanalyse, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften-Berlin, 1969.
10. Beynon, J. H., Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry, Elsevier, Amsterdam, 1960.
11. Sapo,ros chenko, M., Phys. Rev., 139, 1965, p. 325.
12. Dibeler, V. H., Mohler, F. L. și Reese, R. M., J. Chem. phys., 18, 1950, p. 156.
13. Margrave, J. L. și Polansky, R. B., J. Chem. Educ., 39, 1962, p. 335.
14. Crable, G. F. și Kerr, N. F., Anal. Chem., 29, 1957, p. 1281.
15. Fehsenfeld, F. C., Schmeltekopf, A. L. și Ferguson E. E., J. Chem. phys., 46, 1967, p. 2802.
16. Haase, G., Kernenergie, 5, 1962, p. 419.
17. Galli, A., Giardini-Guidoni, A. și Volpi, G. G., J. Chem. phys., 39, 1963, p. 518.
18. Ferguson, E. E., Fehsenfeld, F. C., Goldan, P. D. și Schmeltekopf A. L., J Geophys. Res., 70, 1965, p. 4323.
19. Fehsenfeld, F. C., Schmeltekopf, A. L. și Ferguson, E. E., J. Chem. phys., 44, 1967, p. 4537.
20. Turner, B. R., Ruttherfor,d J. A. și Stebbings, R. F., J. Geophys. Res., 71, 1966, p. 4521.
21. Goldan, P. D., Schmeltekopf, A. L., Fehsenfeld, F. C., Schiff H. I. și Ferguson E. E., J. Chem. phys., 44, 1966, p. 4095.
22. Derwish, G. A. W., Galli, A., Giardini-Guidoni, A. și Volpi G. G., J. Chem. phys., 40, 1964, p. 3450.
23. Landolt-Börstein, Zahlenwerte und Funktionen, Zweiter Band, 2 Teil, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1960.
24. Gasser, R. P. H., Lawrence, C. P. și Newman, D. G., Trans. Faraday Soc., 61, 1965, p. 1771.
25. Gasser, R. P. H. și Vaight, P. R., Nature, 221, 1969, p. 166.
26. Gasser, R. P. H. și Jackson, G. V., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 71, 1975, p. 233.
27. Gasser, R. P. H., Lawrence, C. P. și Newman, D. G., Trans. Faraday Soc., 62, 1966, p. 2916.
28. Gasser, R. P. H., Hale, A. și Marsay, C. J., Trans. Faraday Soc., 63, 1967, p. 1789.
29. Moore, G. E. și Unterwald, F. C., J. Chem. phys., 48, 1968, p. 5393.
30. Boon, C., Gasser, R. P. H. și Tovey, H., Trans. Faraday Soc., 65, 1969, p. 3111.

* * *

recenzie

* * * : Gmelin. Handbuch der anorganischen Chemie. Ergänzungswerk zur achten anflage. Band 22. Borverbindungen. Teil 4. Verbindungen mit isoliertem trigonalen Boratom und kovalenter Borstickstoff—Bindung. **GMELIN. Tratat de chimie anorganică.** Supliment la ediția 8-a. Vol. 22. **Compușii borului.** Partea 4. **Compușii cu un atom de bor triganal izolat și cu o legătură covalentă bor-azot.** Ed. Spinger, Berlin, 1975, 360 pag. Prezentul volum, „Borverbindungen" 4, se ocupă de acei compuși bor-azot și produsele asociate, care conțin atomi de bor izolați și cel puțin o legătură sigma B—N. Materialul cuprinde sistemele aciclice, iar dintre sistemele ciclice, acelea care conțin numai bor și azot sau bor, azot și elemente adiționale nemetalice ca atomi inelari.

Heterociclii care conțin sulf sau seleniu ca heteroatomii adiționali sînt prezentați în volumul „Borverbindungen" 3, iar cei care conțin carbon sînt studiați în partea „Borverbindungen" 1. 1-pirazolilboranii, derivații lor ionici și chimia de coordonare, sînt discutate în tratatul „Borverbindungen" 5. Derivații azotați ai diboranilor (4) sînt incluși în volumul de față în timp ce unele aspecte spectroscopice — vibrații, masă, rezonanță magnetică nucleară și spectrometria fotoelectronică — sînt cuprinse în „Borverbindungen" 5.

Capitolele acestui tratat sînt intitulate: tris(amino)boranii; bis(amino)boranii; monoaminoboranii; iminoboranii; imidoboranii; hidrozinboranii; azidoboranii; (amino)diboranii(4) și compușii derivați; diborilamine; triborilamine; compuși ciclici numai cu B și N ca atomi inelari; borazine; compuși ciclici cu heteroatomi adiționali în inel.

Studierea legăturii B—N prin compararea acestor elemente cu vecinul lor, carbonul din tabela periodică a elementelor și bazată pe conceptul izoelectronic, conduce la recunoașterea unei relații strînse între caracteristicile fizico-chimice ale legăturii B—N și acelea ale compușilor organici corespunzători. Ținînd seama însă de diferitele electronegativități ale elementelor componente, este clar că derivații B—N și dublurile lor organice nu sînt identice.

Studiile spectroscopice vibraționale duc la constante de forță care indică un ordin de mărime a legăturii B—N de 1,8, iar suma razelor atomice ale B și N este foarte apropiată de aceea a doi atomi de carbon. În principiu, se arată că ordinul de mărime a unei legături B—N-sigma este supraunitar și, astfel, rămîne dependent de natura celorlalți substituienți legați de atomii din schelet. În literatura recentă se arată că este posibil să se separe și *cis* și *trans* izomeri de aminoborani, compuși la care momentul dipol al legăturii B—N se apropie de zero datorită deplasării electronilor N—B în cadrul sistemului π și B—N în cadrul sistemului sigma. În compușii ciclici, se pot nota efecte de sisteme individuale specifice, în care electronii π sînt aproape în mod legal distribuiți în toată structura inelului. De asemenea, s-a observat că și în aminoboranii neciclici există o relație directă între stabilitatea termală și raportul de conținut B—N.

Cîteva comentarii scurte despre nomenclatura speciilor ciclice se găsesc în capitolele „Sisteme ciclice B—N" și „Sisteme ciclice B—N cu heteroatomi adiționali" pentru ușurarea descrierilor, deoarece, în literatură, pot fi întîlnite cîte șase nume diferite — sau și mai multe — pentru un singur compus. O bogată bibliografie acoperă informațiile de specialitate pînă în anul 1974, dar, în multe cazuri, chiar și rezultatele mai recente sînt încorporate în diverse capitole.

VIORICA ANTOHI

SIMON FIȘEL
VIORICA DULMAN

Concentrarea Co(II), Ni(II), Cu(II) și separarea Co(II) de Ni(II) cu colectori microbiologici

D.C. 546.732:542.66

Spicaria Violaceea Abbott fungus, **was used as a microbiological collector for Co(II) cation. The optimal conditions for Co(II) enrichment, with respect to *p*H, time and concentration; the influence of Cu(II) and Ni(II) cations and the possibility of Co(II) separation from these elements, have been studied.**

Utilizarea „colectorilor microbiologici" în concentrarea, separarea și determinarea elementelor, prezintă interes din punct de vedere analitic, tehnologic și în epurarea apelor reziduale [1—6].

În această lucrare este prezentat un studiu asupra concentrării cobaltului, a influenței produse de ionii de Cu(II) și Ni(II) în procesul de concentrare cu ajutorul ciupercii *Spicaria Violaceea Abbott* și asupra posibilității de separare a cobaltului de aceste elemente.

În literatura de specialitate se tratează despre dezvoltarea și adaptabilitatea unor specii de ciuperci în prezența concentrațiilor diferite ale sărurilor de cobalt [7], precum și despre influența Cu(II) și a Ni(II) asupra ciupercilor [8—13].

Partea experimentală

Materialele folosite și metoda aplicată

S-a întrebuințat ciuperca *Spicaria Violaceea Abbott* izolată și identificată la laboratorul de fitopatologie din cadrul Institutului Agronomic-Iași, cultivată într-un mediu lichid cu următoarea compoziție: $NaNO_3$ — 3 g; $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ — 1,5 g; KCl — 0,5g; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — 0,5 g; glucoză — 40 g și apă distilată pînă la 1 l [5].

Soluțiile ionilor metalici studiați au fost preparate din azotați și conțin 668 μg Co(II)/ml; 686,4 μg Ni(II)/ml; 280 μg Cu(II)/ml.

În flacoane conice cu capacitatea de 300 ml s-au introdus cîte 100 ml mediu conținînd ionul metalic sau amestecul de ioni metalici. După inoculare probele au fost lăsate să se dezvolte în termostat la 26°C. În mod analog au fost supuse dezvoltării probele de control, care nu conțin ionii metalici studiați. După dezvoltarea ciupercii în condițiile experimentale corespunzătoare, probele au fost filtrate prin hîrtie de filtru cu porii mari. Masa ciupercii s-a spălat cu apă distilată de două ori cu cîte 30 ml, s-a uscat timp de 20 min la 100°C în etuvă, apoi s-a desprins cantitativ de pe hîrtia de filtru și s-a introdus în creuzet de porțelan. Creuzetele s-au calcinat o oră la 700°C în cuptor electric, reziduul obținut s-a tratat de două ori cu cîte 3 ml apă regală și s-a evaporat la sec apoi de două ori cu cîte 3 ml apă bidistilată. Reziduul s-a solubilizat în apă bidistilată, iar în soluția obținută s-au determinat ionii metalici studiați, utilizînd spectrofotometrul de absorbție atomică Unicam SP-90.

Pentru realizarea izotermei de absorbție s-a folosit ca adsorbant masa de ciupercă. Pătura de ciupercă dezvoltată în 10 probe de control s-a spălat cu apă bidistilată, s-a omogenizat timp de 30 min într-o moară cu mojar și bile din agat la 2500 rot/min. Produsul omogenizat s-a introdus într-un balon cotat de 250 ml și s-a adus la semn cu apă bidistilată. Pentru standardizare, din soluția obținută s-au luat probe de cîte 10 ml pe sticle de ceas, care s-au menținut mai întîi la 80°C o oră, apoi la 105°C pînă la greutatea constantă. 10 ml produs omogenizat corespunde la 0,3887 g produs uscat. Agitarea probelor s-a realizat întrebuințînd agitatoare magnetice.

Pentru aprecierea capacității de concentrare a ionilor de Co(II), Ni(II), Cu(II) s-a calculat coeficientul de repartiție; $D = [M]_c/[M]_m$, unde: $[M]_c$ reprezintă cantitatea de ion metalic acumulat în masa ciupercii; $[M]_m$ — cantitatea de ion metalic rămas în mediu și procentul de acumulare; $E\% = \frac{100\,D}{D+1}$.

Gradul de separare a ionilor metalici studiați s-a stabilit prin factorul de separare $f = D_1/D_2$, unde D_1 și D_2 sînt coeficienții de repartiție corespunzători celor doi ioni metalici supuși separării. Toate rezultatele experimentale reprezintă media a mai multor determinări paralele. Erorile experimentale nu se abat statistic mai mult decît ± 4%.

Rezultate și discuții

Influența *p*H-ului · *p*H-ul mediului s-a corectat cu HCl și respectiv cu NaOH, cel necesar realizării concentrării cobaltului fiind 6.

Influența timpului, factor esențial în concentrarea Co(II), asupra procesului de concentrare a Co(II) a fost urmărită în două moduri:

— probele inoculate, care conțin mediul și o cantitate constantă de Co(II) (6,68 μg/ml) au fost recoltate la diferite intervale de timp ale dezvoltării ciupercii.

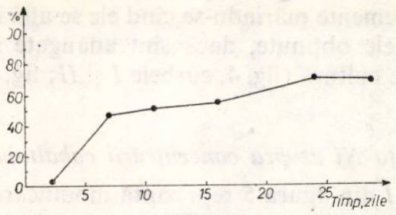


Fig. 1. Influența timpului asupra concentrării Co(II); cultura recoltată la diferite intervale de timp.

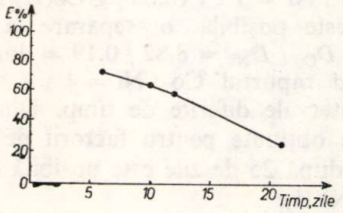


Fig. 2. Influența timpului asupra concentrării Co(II); adăugarea Co(II) la diferite etape de dezvoltare a ciupercii.

În acest caz se observă că procentul de acumulare crește pe măsură ce timpul de dezvoltare este mai lung, atingîndu-se după 24 de zile o concentrare de 71,54% după care aceasta rămîne constantă (fig. 1). Cu cît timpul de dezvoltare este mai lung cu atît ciuperca este mai bine dezvoltată și devine o pătură uniformă avînd culoarea mov deschis pe fața superioară;

— în diferite stadii de dezvoltare a ciupercii s-a adăugat soluția de Co(II) menținîndu-se concentrația de 6,68 μg/ml Co(II). Se observă că în stadiile de dezvoltare avansate ciuperca acumulează o cantitate din ce în ce mai mică de Co(II) (fig. 2). Acest fapt pledează în favoarea unui mecanism de înglobare a cobaltului în constituția celulelor și exclude adsorbția pe suprafață.

Influența concentrației ionilor de Co(II), Cu(II) *și* Ni(II). În mediul de cultură s-au adăugat cantități diferite de Co(II). Se observă că în soluții diluate 3,34 μg/ml Co(II) acumularea este cantitativă 98,8% (fig. 3, curba I). Pe măsură ce concentrația în Co(II) crește, procentul de acumulare scade atingînd 40% pentru 33,4 μg/ml Co(II). Acest fapt poate fi corelat și cu modificarea aspectului culturii de la o pătură uniformă de culoare roz pentru soluții diluate de Co(II), spre o cultură cu aspect insular a cărei culoare tinde spre portocaliu pentru concentrații mari de Co(II).

În mod similar s-a studiat influența concentrațiilor diferite de Cu(II) și Ni(II) adăugați separat în mediul de cultură, rezultatele fiind prezentate în figura 3, curba II și III.

Izoterma de absorbție

În procesul de concentrare a elementelor, utilizînd „colectori microbiologici" pot fi implicate fenomenul de adsorbție a ionilor metalici la suprafața celulelor prin punctele încărcate negativ ale peretelui celular, sau datorită formării unor complecși cu substanțele pereților celulari și fenomenul de acumulare în interiorul celulelor. Înglobarea elementelor în interiorul celulelor se poate explica pe baza participării lor la activitatea unor enzime sub formă de cofermenți, a legării lor la suprafața internă a peretelui celular, sau existînd ca ioni liberi în interiorul celulelor.

Pentru a stabili care fenomen este preponderent s-a realizat izoterma de adsorbție utilizîndu-se produsul omogenizat rezultat din masa ciupercii dezvoltată la *p*H 6. Pentru a stabili condițiile optime de realizare a izotermei de adsorbție s-a cercetat influența *p*H-ului și a timpului.

În flacoane conice de 200 ml capacitate s-au introdus cîte 50 ml soluție-tampon acid acetic—acetat de sodiu, 1 ml soluție Co(II) (13368 μg Co(II)/ml, 10 ml produs omogenizat și apă distilată pînă la 100 ml. Probele au fost supuse agitării, iar la diferite intervale de timp (30′, 2 ore, 3 ore, 5 ore) s-a luat cîte o cantitate de 2,5 ml, s-a centrifugat 5′ la 3 000 rot/min iar în supernatant a fost analizat Co(II). Valorile de *p*H realizate au fost: 4,8; 5,4; 6,08; 6,66. Probele au fost menținute la 22°C. Parametrii optimi găsiți au fost; *p*H = 5,4; durata 3 ore.

În condițiile de *p*H și timp optim stabilit s-a studiat izoterma de adsorbție din care rezultă că cantitatea de cobalt adsorbită este sub 4% deci în limitele erorilor de determinare. Acest fapt pledează pentru acumularea în interiorul celulelor a cobaltului și nu de adsorbție la suprafața de contact dintre mediu și ciupercă.

Influența agitării

Probe paralele care conțin 6,68 μg Co(II)/ml au fost lăsate să se dezvolte cu și fără agitare. Agitarea s-a realizat 2—3 ore zilnic. După 10 zile se constată în probele agitate un procent de acumulare de 3,18% față de cele fără agitare, 33%. Probele dezvoltate cu agitare au aspectul unui precipitat cu granulație mare, în timp ce cele dezvoltate fără agitare se prezintă sub forma unei pături uniforme. Suprafața de contact dintre ciupercă și mediu este mai mare la probele agitate față de cele neagitate. Rezultatele obținute în aceste două cazuri sînt în favoarea explicării mecanismului concentrării prin acumularea cobaltului în interiorul celulelor și nu de adsorbție la suprafața celulelor.

Îmbunătățirea procentului de acumulare a Co(II) *prin culturi repetate*

La probele mai concentrate în Co(II) îmbunătățirea procentului de acumulare s-a obținut prin cultivarea repetată a ciupercii pe mediu rezultat după separarea masei ciupercii. De exemplu în mediul ce conține Co(II) 6,68 μg/ml după 16 zile de dezvoltare

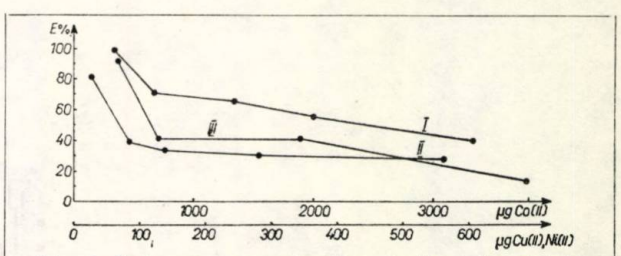


Fig. 3. Influența concentrațiilor ionilor de Co(II), Cu(II) și Ni(II) adăugați separat în mediul de cultură asupra concentrării acestor elemente:
I — Co(II); *II* — Cu(II); *III* — Ni(II).

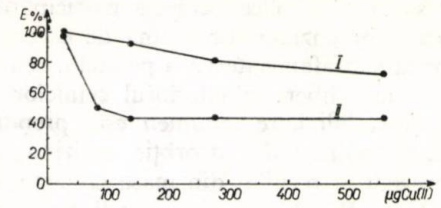


Fig. 4. Influenţa Cu(II) asupra concentrării Co(II): *I* — Co(II); *II* — Cu(II).

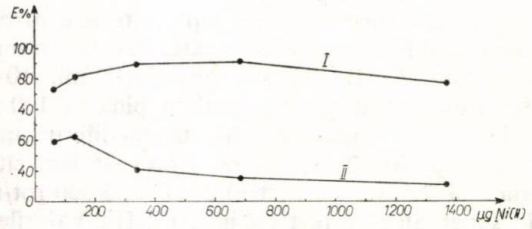


Fig. 5. Influenţa Ni(II) asupra concentrării Co(II): *I* — Co(II); *II* — Ni(II).

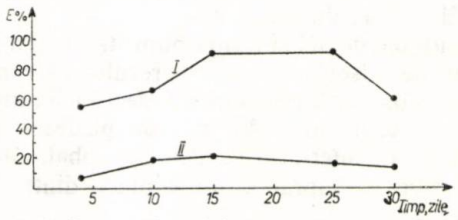


Fig. 6. Influenţa timpului asupra concentrării Co(II) şi Ni(II) în raportul 1 : 1: *I* — Co(II); *II* — Ni(II).

a ciupercii se obţine $E_I\% = 55{,}5\%$. Prin repetarea cultivării valoarea $E_{II}\% = 24{,}5\%$ şi $E_{III}\% = 13{,}4\%$. $E\%$ global = 93,4%. Valoarea procentului de acumulare global este afectată de cantitatea de Co(II) adsorbită de hîrtia de filtru în decursul operaţiilor de filtrare şi de către produşii de metabolism eliberaţi de ciupercă în mediu care influenţează în mod negativ dezvoltarea ciupercii.

Influenţa cuprului asupra concentrării cobaltului

În soluţii, care conţin 6,68% μg/ml Co(II) procentul de acumulare a Co(II) este de 71%. În prezenţa unor concentraţii mici de Cu(II) 0,28 μg/ml este stimulată concentrarea Co(II) la ~ 100%. Pe măsură ce concentraţia Cu(II) creşte, procentul de acumulare a Co(II) scade (fig. 4, curba *I*). Nu se poate realiza o separare cantitativă a Co(II) de Cu(II) deoarece există un fenomen de sinergism, procentele de acumulare a acestor elemente mărindu-se cînd ele se află în amestec faţă de cele obţinute, dacă sînt adăugate separat în mediul de cultură (fig. 4, curbele *I* şi *II*; fig. 3, curbele *I* şi *II*).

Influenţa Ni asupra concentrării cobaltului

Curba *I* din figura 5 reprezintă modificarea procentului de acumulare a Co(II) în prezenţa concentraţiilor diferite de nichel. Se observă că în soluţii în care raportul Co : Ni = 1 : 1 (6,68 μg Co(II)/ml şi 6,86 μg Ni(II)/ml) este posibilă o separare a Co(II) de Ni(II) · $f = D_{Co} / D_{Ni} = 8{,}82 / 0{,}19 = 46{,}42$.

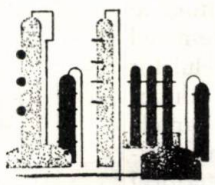
Menţinînd raportul Co : Ni = 1 : 1 s-au recoltat probe la intervale diferite de timp. Din figura 6 şi din valorile obţinute pentru factorii de separare se observă că după 25 de zile este posibilă o separare a Co(II) de Ni(II).

Concluzii

Cu ajutorul ciupercii *Spicaria Violaceea Abbott* se poate realiza o concentrare practic cantitativă a Co(II) din soluţii diluate 3,34 μg Co(II)/ml, iar din soluţiile mai concentrate de Co(II) poate fi acumulat cantitativ prin cultivarea repetată a ciupercii în aceeaşi soluţie. Cu(II) în soluţii diluate stimulează concentrarea cantitativă a cobaltului, dar simultan se concentrează cantităţi apreciabile de Cu(II). Este posibilă o separare a Co(II) de Ni(II) cu ajutorul ciupercii *Spicaria Violaceea Abbott* în cazul raportului Co : Ni = 1 : 1, timp de cultură 25 de zile.

Bibliografie

1. Koch, O. G. şi Koch — Dedic, G. A., Handbuch der Spurenanalyse **2**, ediţia 2-a, Ed. Springer, Berlin, 1974, p. 1151.
2. Yoe, H. şi Koch, H. I., Analiz sledov elementov Izd. Inostr. Lit. Moskva, 1961, p. 540.
3. Yamada, M. şi Tonomura, K., J. Ferment Technol. **50**, 1971, p. 159.
4. Yamada, M. şi Tonomura, K., Hakko Kyokaishi **29**, 1971, p. 529.
5. Fişel, S., Dulman V. şi Cecal, Al., J. Radioanal. Chem. **27**, 1975, p. 83.
6. Fişel, S., Dulman, V. şi Cecal, Al., J. Radioanal. Chem. **34**, 1976, p. 385.
7. Kovalskii, V. V. şi Letunova, S. V., Usp. Sovrem. Biol. **57**, nr. 1, 1964, p. 71.
8. Sletten, O. şi Skinner, C. E., J. Bact., **56**, 1948, p. 679.
9. Bertrand, D. şi Wolf, A., Bull. Soc. Chim., Biol., **38**, nr. 5—6, 1956, p. 959.
10. Jerebzoff, S., C. R. Acad. Sci. Paris Ser D., **264**, nr. 11, 1967, p. 1424.
11. Bertrand, D. şi Wolf, A., C. R. Acad. Sci. Paris Ser. D., **265**, nr. 15, 1967, p. 1053.
12. Starkey, R. L., J. Gen. Microbiol., **78**, (Pt 2), 1973, p. 217.
13. Siegel, S. M., Environ. Biol. Med., **2**, nr. 1, 1973, p. 19.



scurte comunicări

MARGARETA BOLOGA, A. RĂDOI

Obținerea unor compuși marcați cu ^{15}N.
I. Prepararea sărurilor de amoniu marcate cu ^{15}N

Marcarea unui element cu izotopi stabili se bazează pe modificarea compoziției izotopice naturale în general în favoarea izotopului mai rar.

Obținerea compușilor marcați cu izotopi stabili se poate realiza fie prin sinteză, fie prin schimb izotopic.

Unul dintre izotopii stabili cu cele mai variate domenii de aplicații este izotopul greu al azotului, ^{15}N. Acest izotop are aplicații în fizică, chimie, agrochimie, biochimie, medicină. Atenția deosebită acordată marcării azotului cu ^{15}N se explică prin faptul că nu este posibilă decît marcarea cu izotopul stabil, izotopii radioactivi cunoscuți avînd timp de înjumătățire prea scurt pentru ca să poată fi efectuate cu ei lucrări practice de marcare.

Datorită prețului foarte ridicat al izotopului ^{15}N, pentru obținerea compușilor marcați cu ^{15}N s-a impus aplicarea și îmbunătățirea metodelor care să asigure randament cît mai ridicat posibil raportat la azot. Acesta a fost și obiectivul nostru în prepararea combinațiilor anorganice și organice, marcate cu ^{15}N, solicitate de unele cercetări agrochimice moderne.

Chimismul procesului

Materia primă este acidul azotic- ^{15}N. Prepararea sărurilor de amoniu, marcate cu ^{15}N, implică două faze: obținerea amoniacului- ^{15}N și neutralizarea acestuia cu acizi.

Azotul formează compuși cu stare de valență cuprinsă între -3 și $+5$. Trecerea de la N^{+5} (HNO_3) la N^{-3} (NH_3) se realizează anevoios și numai în prezența unor agenți de reducere puternici. Reducerea electrochimică de la NO_3^- la NH_4^+ [1] cuprinde 16 faze parțiale (paralele și succesive), care duc la diferiți produși intermediari, a căror pierdere parțială prin degajare este inevitabilă. Formarea acestor produși intermediari scade considerabil randamentul global al reacției de reducere electrochimică. Hidroxidul feros reduce numai azotiții cantitativ la amoniac [2]. Sulfatul feros, în mediu de acid sulfuric, reduce acidul azotic numai pînă la monoxid de azot [3]. O reducere cantitativă de la NO_3 la NH_3 nu se poate realiza decît prin fierbere cu pulbere de aluminiu sau zinc în mediu puternic alcalin [3]. Avînd în vedere faptul că tehnologia conversiei acidului azotic- ^{15}N la amoniac- ^{15}N privește șarje mici pe o materie primă foarte costisitoare, s-a urmărit utilizarea unei metode cu randament maxim posibil pentru evitarea pierderilor azotului îmbogățit în ^{15}N. Cea mai eficientă s-a considerat a fi modificarea

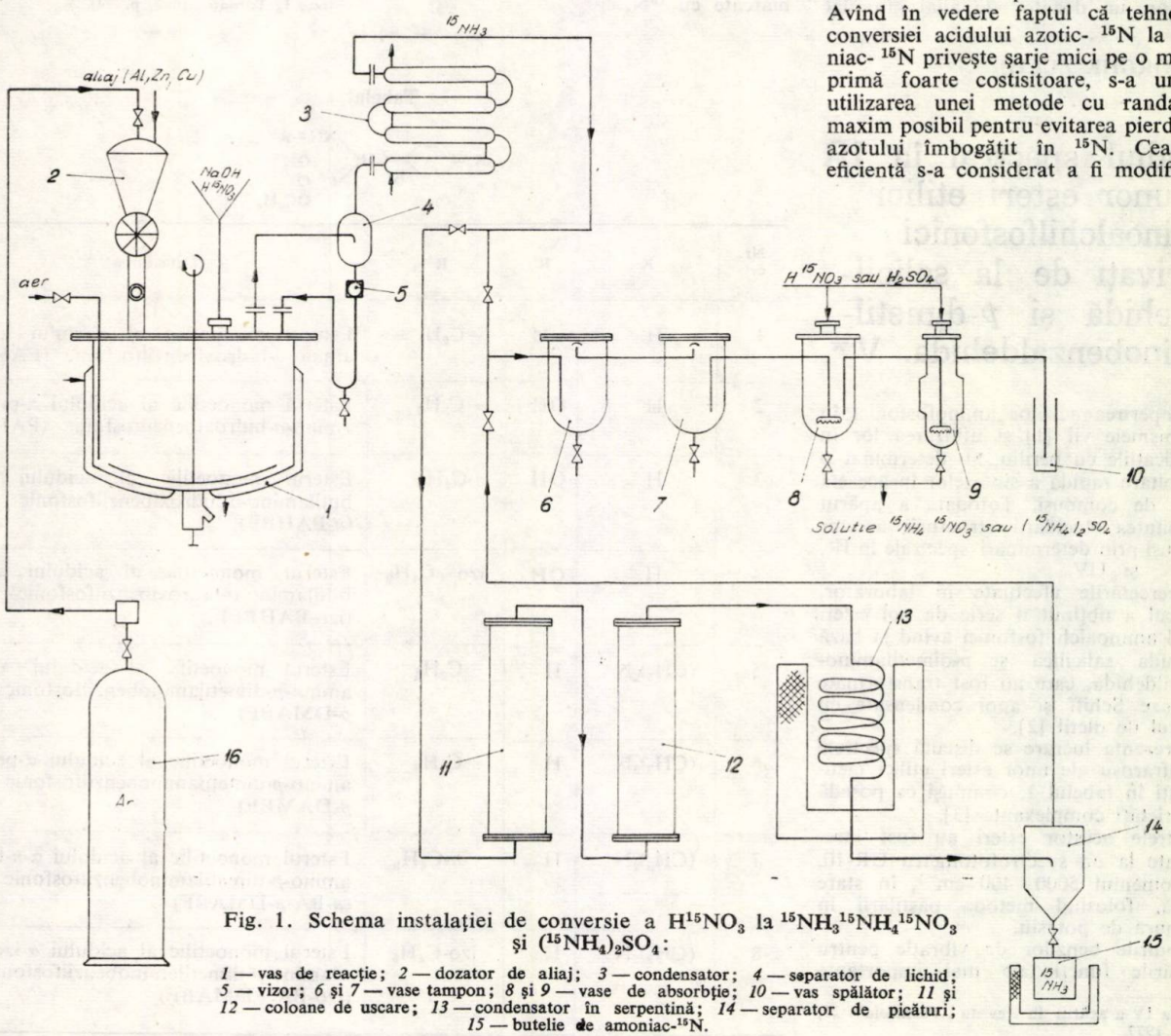


Fig. 1. Schema instalației de conversie a $H^{15}NO_3$ la $^{15}NH_3$ $^{15}NH_4{}^{15}NO_3$ și $(^{15}NH_4)_2SO_4$:

1 — vas de reacție; *2* — dozator de aliaj; *3* — condensator; *4* — separator de lichid; *5* — vizor; *6* și *7* — vase tampon; *8* și *9* — vase de absorbție; *10* — vas spălător; *11* și *12* — coloane de uscare; *13* — condensator în serpentină; *14* — separator de picături; *15* — butelie de amoniac-^{15}N.

lui Allen a metodei Devarda de dozare a azotului din azotaţi [4]. Ea se bazează pe reducerea cantitativă a azotaţilor la amoniac cu aliaj Al—Zn—Cu în mediu alcalin şi a fost adaptată de noi pentru scopuri preparative. Reacţia fiind vehementă şi prezentînd pericolul deborderii amestecului, în instalaţii-pilot nu s-a putut lucra în condiţiile uzuale de adăogire a hidroxidului de sodiu la amestecul de reacţie, ci s-a recurs la adăogarea în porţiuni a aliajului, cu ajutorul unui dozator. În felul acesta reacţia decurge uniform şi poate fi stăpînită cu uşurinţă. Datorită alcalinităţii puternice a amestecului de reacţie, amoniacul-^{15}N se degaje.

Pentru conversia acidului azotic-^{15}N au fost luate în consideraţie două posibilităţi de finalizare a problemei propuse: — neutralizarea imediată a amoniacului-^{15}N rezultat cu acizi, sau — captarea amoniacului-^{15}N prin lichefiere şi îmbuteliere. Amoniacul-^{15}N îmbuteliat poate fi utilizat ca atare sau pentru obţinerea altor compuşi marcaţi cu ^{15}N.

Instalaţia şi principiul de funcţionare

Instalaţia pentru producerea sărurilor de amoniu marcate cu ^{15}N (fig. 1) se compune dintr-un vas de reacţie *1* prevăzut cu o manta de încălzire şi un agitator, un dozator de aliaj granulat *2*, un condensator *3*, un separator de lichid *4*, un vizor *5*, două vase tampon *6*, *7*, două vase de absorbţie *8*, *9* şi un vas spălător *10*. Cu excepţia acestuia din urmă, instalaţia este construită din oţel inoxidabil 8 TMoNC 170.

Instalaţia pentru îmbutelierea amoniacului-^{15}N se compune din două coloane de uscare *11*, *12*, un condensator în serpentină *13*, un separator de picături *14* şi butelia de amoniac-^{15}N *15*.

Instalaţia este dimensionată pentru şarje de maximum 1 litru acid azotic-^{15}N. Se încarcă vasul de reacţie cu hidroxid de sodiu în exces şi cu acidul azotic-^{15}N. Vasele de absorbţie se încarcă cu acidul corespunzător sării care se prepară (HNO_3, $H^{15}NO_3$, H_2SO_4). Dozatorul se umple cu aliaj şi în scopul evitării umezirii aliajului, se trece un curent de argon prin el.

Se începe adăogarea aliajului după ce amestecul de reacţie a fost adus la fierbere. Extracţia cantitativă a amoniacului-^{15}N format se realizează prin antrenare cu aer. Soluţiile apoase ale sărurilor de amoniu formate, se concentrează prin evaporare în vid.

În aceste condiţii s-au obţinut randamente de peste 95%.

Amoniacul-^{15}N îmbuteliat se obţine prin condensare la $-60°C$.

Amoniacul-^{15}N necondensat se recuperează sub formă de săruri de amoniu marcate cu ^{15}N.

Concluzii

Procedeul de preparare, la scară-pilot, a sărurilor de amoniu, marcate cu ^{15}N, bazat pe reducerea cantitativă a azotaţilor cu aliaj Al—Zn—Cu în mediu puternic alcalin, asigură randamente aproape teoretice în produs.

Adăugarea treptată a aliajului la amestecul de reacţie cu ajutorul unui dozator de granule evită ambalarea reacţiei şi îi asigură un mers uniform, controlabil. Metoda este aplicabilă şi la prepararea altor compuşi marcaţi cu ^{15}N, care au ca materie primă amoniacul-^{15}N sau sărurile lui, asigurîndu-se astfel baza de plecare pentru lărgirea sortimentului de compuşi marcaţi cu ^{15}N, ceruţi şi de alte domenii de cercetare.

Bibliografie

1. Latimer, W. M., The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions, ed. 2, Prentice-Hall, Inc., S.U.A. 1953, p. 90—105.
2. Baudisch, O. şi Mayer, P., Biochem. Zeit., 107, 1920, p. 1.
3. Nekrasov, B. V., Curs de Chimie Generală, ed. 2, (Traducere din limba rusă după ed. 5), Ed. Tehnică, Bucureşti, 1955, p. 312.
4. Furman, H., Standard methods of chemical Analysis., Ediţia 6., D. Van Nostrand Company Inc., 1, Toronto, 1962, p. 748.

GHEORGHE ZUCHI

Studiul spectral în IR al unor esteri etilici aminoalchilfosfonici derivaţi de la salicilaldehidă şi *p*-dimetilaminobenzaldehida. V*

Descoperirea acizilor aminofosfonici în organismele vii [1] şi utilizarea lor în intoxicaţiile cu beriliu, au determinat o dezvoltare rapidă a sintezelor în această clasă de compuşi. Totodată a apărut necesitatea elucidării structurii acestor produşi prin determinări spectrale în IR, RMN, şi UV.

În cercetările efectuate în laborator, autorul a obţinut o serie de noi esteri etilici aminoalchilfosfonici avînd la bază aldehida salicilică şi *p*-dimetilaminobenzaldehidă, care au fost transformate în baze Schiff şi apoi condensate cu fosfitul de dietil [2].

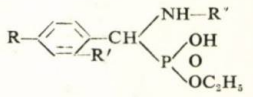
În prezenta lucrare se discută spectrele în infraroşu ale unor esteri etilici menţionaţi în tabelul 1, compuşi ce posedă proprietăţi complexante [3].

Spectrele acestor esteri au fost înregistrate la un spectrofotometru UR-10, în domeniul 5000—400 cm^{-1}, în stare solidă, folosind metoda pastilării în bromură de potasiu.

Atribuirile benzilor de vibraţie pentru grupările funcţionale mai importante

* Nota IV a apărut în revista „Farmacia". 25, nr. 1, 1977.

Tabelul 1



Nr. crt.	R	R'	R''	Denumirea
1	H	OH	$-C_2H_5$	Esterul monoetilic al acidului α-etilamino-*o*-hidroxibenzilfosfonic (EAHBF)
2	H	OH	$-C_3H_7$	Esterul monoetilic al acidului α-propilamino-*o*-hidroxibenzilfosfonic (PAHBF)
3	H	OH	*n*-C_4H_9	Esterul monoetilic al acidului α-*n*-butilamino-*o*-hidroxibenzilfosfonic (*n*-BAHBF)
4	H	OH	izo-C_4H_9	Esterul monoetilic al acidului α-izobutilamino-*o*-hidroxibenzilfosfonic (izo-BAHBF)
5	$(CH_3)_2N$	H	$-C_2H_5$	Esterul monoetilic al acidului α-etilamino-*p*-dimetilaminobenzilfosfonic (EA-*p*-DMABF)
6	$(CH_3)_2N$	H	$-C_3H_7$	Esterul monoetilic al acidului α-propilamino-*p*-dimetilaminobenzilfosfonic (PA-*p*-DAMBF)
7	$(CH_3)_2N$	H	*n*-C_4H_9	Esterul monoetilic al acidului α-*n*-butilamino-*p*-dimetilaminobenzilfosfonic (*n*-BA-*p*-DMABF)
8	$(CH_3)_2N$	H	izo-C_4H_9	Esterul monoetilic al acidului α-izo-butilamino-*p*-dimetilaminobenzilfosfonic (izo-BA—DMABF)

Tabelul 2

BENZILE DE ABSORBȚIE ȘI ATRIBUIRILE LOR ÎN IR PENTRU COMPUȘII 1—8.

Compușii								
1	2	3	4	5	6	7	8	
3500 3100	3500 3100	3500 3100	3500 3100	— 3450	— 3450	— 3450	— 3450	ν—OH
3070 2950	3000	3000 2970	3000 2970	2980 2950	2980 2950	2990 2980	2990 2980	—C_6H_5(ν=CH); ν—CH_3
2900 2800	2900 2800	2900 2800	2900 2800	2900 2800	2900 2800	2900 2800	2900 2800	ν—(CH_2) ν—NH
2700 2550	2700 2550	2700 2550	2700 2550	2700 2550	2700 2550	2700 2550	2700 2550	ν—NH_2^{++}
2500 2400	2500 2400	2500 2400	2500 2400	2500 2400	2500 2400	2500 2400	2500 2400	ν—(P—OH)
1620	1618	1620	1615	1625	1620	1620	1620	δ—NH_2^+
1485 1400	1485 1400	1485 1400	1485 1400	1580 1400	1580 1400	1585 1400	1585 1400	δ—(CH_2) ν—(C=C); —C_6H_5
1310 1300	1310	1310 1300	1310 1290	1310	1310	1310	1310	ν—(P^O_O)
1290	1280	1270	1260	1260	1260	1260	1260	ν—(P—C—alchil)
1230 1210	1230 1210	1230 —	1220 —	1210 —	1230 —	1230 —	1210 —	ν—(P=O)
—	—	—	1200	—	—	—	1200	ν—CH—(CH_3)$_2$
—	—	—	—	1365	1365	1365	1365	ν—N(CH_3)$_2$
1190 1070	1190 1070	1190 1060	1190 1070	1190 1070	1190 1070	1190 1070	1190 1070	—C_6H_5—monosubstituit —C_6H_4—disubstituit
1090 1070	1090 1070	1090 1070	1090 1070	1090 1070	1090 1070	1090 1070	1090 1070	ν—(P = O) ν—(P—O—C-alchil)
960	960	960	960	990 960	960	960	960	ν—(P = O)
770	770	770	770	770	770	770	770	ν—(P—O—C-alchil)
560	560	570	570	560	560	560	560	δ —(P = O)
525	525	525	525	520	520	520 500	520	δ —(C = C)

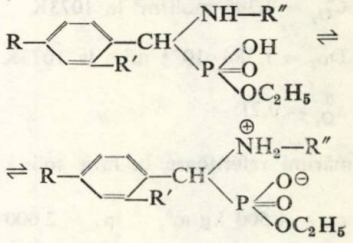
sînt prezentate în tabelul 2, ele corespunzînd datelor din literatură [4—7]. Astfel, vibrațiile de valență ale grupării —NH— se evidențiază la 2900—2800 cm^{-1}, mai pregnant la esterii derivați de la *p*-dimetilaminobenzaldehidă. Acestor vibrații li se asociază vibrațiile de valență ale grupării $-NH_2^+$ de la 2700—2400 cm^{-1}, conjugate cu cele de deformare de la 1620 cm^{-1}.

Domeniul caracteristic absorbției legăturii P—O—C—alchil a fost atribuit vibrațiilor de la 1320—1260 cm^{-1} [8, 9] și 1228—1208 cm^{-1} [10, 11]. Radicalul izopropil din compusul IV se evidențiază prin banda de vibrație de la 1200 cm^{-1}, iar radicalul $-N(CH_3)_2$ din compușii V—VIII prezintă vibrații de valență la 1365 cm^{-1}.

Grupărilor P—O—C_2H_5 prezente în toți compușii studiați, li se atribuie vibrațiile de valență de la 1100—1070 cm^{-1}, iar grupării —P(=O)(—O—) vibrațiile de valență de la 990—965 cm^{-1}, precum și cele de deformare de la 570—560 cm^{-1}.

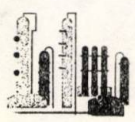
La derivații proveniți din salicilaldehidă apar vibrațiile de valență ale radicalului —OH fenolic, reprezentate printr-un număr cuprins între 3500—3100 cm^{-1}, iar la cei proveniți de la *p*-dimetilaminobenzaldehidă se observă apariția unor benzi la 3615— cm^{-1} care presupun existența unor molecule de apă, ce dispar prin încălzire.

Interpretarea acestor spectre conduce la concluzia că esterii studiați se prezintă în general sub formă amfionică, atribuindu-li-se următoarele structuri, conform cu datele din literatură, [12—15]:



Bibliografie

1. Horiguchi, M., Kandatsu, M., Nature **184**, 1959, p. 901.
2. Zuchi, Gh., Mavrodin, Al., Rev. Chim. **26**, nr. 12, 1975, p. 986.
3. Morait, Gh., Zuchi, Gh., Rev. Chim. **27**, nr. 3, 1976, p. 233.
4. Dupuy, B., Garrigon-Lagrange, G., J. Phys. Chim. **65**, 1968, p. 632.
5. Thomas, L. C., Chittenden, R. A., Spectrochimia Acta **20**, 1964, p. 467.
6. Thomas, L. C., Chittenden, R. A., Spectrochimia Acta **20**, 1964, p. 489.
7. Daasch, L. W., Smith, D. C., J. Chem. Phys. **19**, 1951, p. 22.
8. Corbridge, D. E. C., Lowe, E. J., J. Am. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 4555.
9. Harvey, R. B., Mayhood, J. E., Can. J. Chem. **33**, 1955, p. 1552.
10. McIvor, R. A., Grant, G. A., Hubbley, C. E., Can. J. Chem. **34**, 1956, p. 1611.
11. Richard, J. J., Burke, K. E., O'Laughlin, J. V., Banks, C. V., J. Am. Chem. Soc. **83**, 1961, p. 1722.
12. Giron-Forest, D., Thèse Lyon, 1970.
13. Purdelea, D., Vilceanu, R., Chimia compușilor organici ai fosforului și ai acizilor lui, Ed. Academiei R.S.R., București, 1965.
14. Avram, M., Mateescu, Gh., D., Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică, Ed. tehnică, București, 1966.
15. Bîrcă-Gălățeanu, D., și col., Introducere în spectroscopia experimentală, Ed. tehnică, București, 1966.



ION GRIGORIU ȘI ION BALASANIAN

Modelarea reactoarelor solid-gaz în strat fluidizat. III. Exemplu de calcul

În lucrarea precedentă [1], s-a prezentat modelul stratului cu bule pentru reactoarele solid-gaz în strat fluidizat. Prezentăm în continuare metodica de calcul folosind acest model pentru reactorul de prăjire a piritelor în strat fluidizat.

Conform schemei logice de calcul prezentată în figura 2 din lucrarea [1], rezolvarea modelului decurge astfel:

1. Se precizează mărimile inițiale. Aceasta se face pe baza naturii materiei prime și analizei procesului de prăjire a piritelor [2–6], – mărimi referitoare la faza gazoasă inițială (aer);

$\rho_a = 1{,}204$ kg/m³ la 293K

$\mu_a = 18{,}41 \cdot 10^{-6}$ N.s/m² la 293K

$C^0_{O_2} = 2{,}385$ moli/m³ la 1073K

$D_{O_2} = 1{,}386 \cdot 10^{-4}$ m²/s la 1073K

$x^0_{O_2} = 0{,}21$

— mărimi referitoare la faza solidă inițială (pirita);

$\rho_p = 4\,500$ kg/m³, $\rho_v = 2\,000$ kg/m³

$d_p = 0{,}131 \cdot 10^{-3}$ m, $\rho^*_{FeS_2} = \dfrac{\rho_p \cdot \bar{x}^0_{FeS_2}}{M_{FeS_2}} = 37{,}5$ Kmoli/m³

$\bar{x}^0_{su} = 0{,}4689$ $\bar{x}^0_{FeS_2} = \dfrac{1}{2}\bar{x}^0_{su}\dfrac{M_{FeS_2}}{M_S} = 0{,}8792$

— mărimi referitoare la proces;

$\varepsilon_{S.fix} = 0{,}485$, $F_0 = 294$ t/zi $= 3{,}4$ kg/s

$T_S = 1073$°K $\varepsilon_{mf} = 0{,}57$

$D^c_{O_2} = 5{,}07 \cdot 10^{-3}$ m²/s, $\eta_{FeS_2} = 0{,}985$

$\alpha = 1{,}1$

2. Se calculează viteza minimă de fluidizare, ca media valorilor date de relațiile lui Wen și Yu, Miller și Logwimik și Ergun pentru Rep < 20 [6,7]:

$$u_{mf} = \frac{1}{3}\left[\frac{d_p^2(\rho_p - \rho_a)g}{1650\ \mu_a} + \frac{0{,}00125(\rho_p - \rho_a)g\,d_p^2}{\mu_a} + \frac{(\rho_p - \rho_a)g\,d_p^2}{1300\ \mu_a}\right] = \frac{1}{3}\left[\frac{0{,}131^2 \cdot 10^{-6}(4500 - 1{,}204)\,9{,}81}{1650 \cdot 18{,}4 \cdot 10^{-6}} + \frac{0{,}00125 \cdot 0{,}131^2 \cdot 10^{-6}(4500 - 1{,}204)\,9{,}81}{18{,}4 \cdot 10^{-6}} + \frac{0{,}131^2 \cdot 10^{-6}(4500 - 1{,}204)\,9{,}81}{1300 \cdot 18{,}4 \cdot 10^{-6}}\right] = 0{,}036 \text{ m/s}$$

3. Se calculează viteza terminală cu ajutorul relațiilor lui Wen și Yu pentru $R_{ep} < 20$ [6]:

$$u_t = \frac{d_p^2\ (\rho_p - \rho_a)g}{18 \cdot \mu_a} = \frac{0{,}131^2 \cdot 10^{-6}(4500 - 1{,}204)\,9{,}81}{18.18{,}4 \cdot 10^{-6}} = 2{,}285 \text{ m/s}$$

4. Se adoptă viteza de fluidizare astfel încît să fie îndeplinită condiția, $u_{mf} < u_f < u_t$;

$$u_f = 1{,}56 \text{ m/s}$$

5. Debitul de aer necesar se calculează pe baza ecuațiilor algebrice de bilanț de masă:

$$V_\tau = \frac{\alpha \cdot \nu_{O_2} \cdot F_o \cdot \bar{x}^0_{SU} \cdot 22{,}4 \cdot T_S \eta_{FeS_2}}{\nu_S \cdot M_S \cdot T_o \cdot x^0_{O_2}} = \frac{1{,}1 \cdot 11 \cdot 3{,}4 \cdot 0{,}4689 \cdot 22{,}4 \cdot 1073 \cdot 0{,}985}{8 \cdot 32 \cdot 273 \cdot 0{,}21} =$$

$$= 31{,}11 \text{ m}^3\text{/s la } 1073\text{°K}$$

6. Calculul suprafeței transversale și a diametrului reactorului se face pe baza relațiilor:

$$A_t = V_\tau/u_f = 31{,}11/1{,}56 = 19{,}94 \text{ m}^2$$

$$D_R = \sqrt{\frac{4 \cdot A_t}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 20{,}25}{3{,}14}} = 5{,}04 \text{ m}$$

7. Se stabilește diametrul bulelor. Din [6] se găsește pentru $dp = 0{,}131 \cdot 10^{-3}$ m și raportul ($\rho_p/\rho_a = 3737{,}5$) diametrul maxim al bulelor:

$$\frac{d_{b.max.}}{d_p} \simeq 2200$$

de unde $d_{b.max.} = 2200 \cdot 0{,}131 \cdot 10^{-3} = 0{,}29$ m

Diametrul bulei se alege astfel încît să satisfacă relația [6]:

$$d_b = \frac{u_f}{u_t}\,d_{b.max.} = \frac{1{,}56}{2{,}28}\,0{,}29 = 0{,}20 \text{ m}$$

8. Se calculează fracția de solid din nori și dîre,

$$\gamma_n = (1 - \varepsilon_{mf})\left[\frac{3u_{mf}/\varepsilon_{mf}}{0{,}711(gd_b)^2 - u_{mf}/\varepsilon_{mf}} - \frac{V_d}{V_b}\right]$$

Raportul dintre volumul dîrelor și volumul bulelor (V_d/V_b) se determină funcție de diametrul particulelor din [6].

Pentru $d_p = 0{,}131 \cdot 10^{-3}$ m se obține $V_d/V_b = 0{,}219$, ca urmare,

$$\gamma_n = (1 - 0{,}57)\left[\frac{3 \cdot 0{,}036/0{,}57}{0{,}711(9{,}81 \cdot 0{,}2)^2 - 0{,}0036/0{,}57} + 0{,}219\right] = 0{,}18152 \text{ kg/m}^3$$

9. Viteza de ridicare a bulelor se calculează cu relaţia:

$$u_{br} = 0{,}711(gd_b)^2 = 0{,}711(9{,}81 \cdot 0{,}20)^2 = 0{,}996 \text{ m/s}$$

10. Viteza bulelor se determină cu relaţia:

$$u_b = u_f - u_{mf} + u_{br} = 1{,}56 - 0{,}036 + 0{,}996 = 2{,}523 \text{ m/s}$$

11. Se calculează fracţia de bule din strat:

$$\delta = \frac{u_f - u_{mf}}{u_b} = \frac{1{,}56 - 0{,}036}{2{,}523} = 0{,}603$$

12. Calculul fracţiei de solid din emulsie,

$$\gamma_e = \frac{(1 - \varepsilon_{mf})(1 - \delta)}{\delta} - \gamma_n = \frac{(1 - 0{,}57)(1 - 0{,}603)}{0{,}603} - 0{,}18152 = 0{,}0988 \text{ kg/m}^3$$

13. Se calculează fracţia masică a solidului din nori şi dîre:

$$m_n = \frac{\delta\gamma_e}{(1 - \delta)(1 - \varepsilon_{mf})} = \frac{0{,}603 \cdot 0{,}0988}{(1 - 0{,}603)(1 - 0{,}57)} = 0{,}353$$

14. Se calculează coeficientul de schimb de gaz de la bulă la nori şi dîre raportat la volumul bulei:

$$(K_{bn})_b = 4{,}5 \frac{u_{mf}}{d_b} + 5{,}85 \frac{D_{O_2}^{1/2} \cdot g^{1/4}}{d_b^{5/4}} = 4{,}5 \frac{0{,}036}{0{,}20} + 5{,}85 \frac{(1{,}386 \cdot 10^{-4})^{1/2} \cdot 9{,}81^{1/4}}{0{,}20^{5/4}} = 1{,}721 \ s^{-1}$$

15. Se calculează coeficientul de schimb de gaz de la nori şi dîre la emulsie raportat la volumul bulei:

$$(K_{ne})_b = 6{,}78 \left(\frac{\varepsilon_{mf} \cdot u_b \cdot D_{O_2}}{d_b^3} \right)^{1/2} = 6{,}78 \left(\frac{(0{,}57 \cdot 1{,}386 \cdot 10^{-4} \cdot 2{,}52)}{0{,}20^3} \right)^{1/2} = 1{,}069 \ s^{-1}$$

16. Se adoptă pentru înălţimea stratului fix valoarea de 1,7 m.

17. Se calculează timpul mediu de staţionare în reactor pentru faza solidă:

$$\bar{\tau} = \frac{W}{F_o} = \frac{A_t \cdot (1 - \varepsilon_{s.fix}) \rho_p \cdot H_{s.fix}}{F_o} = \frac{19{,}94 (1 - 0{,}489) \cdot 4500 \cdot 1{,}7}{3{,}4} = 22\,926 \text{ s}$$

18. Se adoptă pentru K_r valoarea 1431.

19. Se calculează grupul adimensional de viteză pentru strat fluidizat. Concentraţia solidelor în bule (γ_b) se consideră zero.

$$K_f = \frac{1 - \varepsilon_{s.fix}}{1 - \varepsilon_{s.f}} \cdot \frac{H_{s.fix} \cdot K_r}{u_{br}} \left[\gamma_b + \frac{1}{\frac{K_r}{(K_{bn})_b} + \frac{1}{\gamma_n + \frac{1}{\frac{K_r}{(K_{ne})_b} + \frac{1}{\gamma_e}}}} \right] = \frac{1 - 0{,}489}{1 - 0{,}57} \cdot \frac{1{,}7 \cdot 1431}{0{,}996} \times \left[0 + \frac{1}{\frac{1431}{1{,}721} + \frac{1}{0{,}18152 \frac{1}{\frac{1431}{1{,}069} + \frac{1}{0{,}098}}}} \right] = 4{,}0803$$

20. Se calculează gradul de transformare a oxigenului,

$$\eta_{O_2} = 1 - \exp.(-K_f) = 1 - \exp.(-4{,}0803) = 0{,}9830$$

21. Se calculează coeficientul adimensional $\varnothing$ cu relaţia:

$$\varnothing = \frac{1}{1 + \gamma_e \frac{K_r}{(K_{ne})_b}} \left[\frac{1}{\gamma_n + \frac{1}{\frac{K_r}{(K_{ne})_b} + \frac{1}{\gamma_e}}} \right] = \frac{1}{1 + 0{,}098 \frac{1431}{1{,}069}} \left[\frac{1}{0{,}18152 + \frac{1}{\frac{1431}{1{,}069} + \frac{1}{0{,}098}}} \right] = 0{,}041$$

22. Se calculează raportul dintre concentraţia molară medie a oxigenului şi concentraţia molară iniţială a oxigenului,

$$\frac{\bar{C}_{O_2}}{C_{O_2}^0} = \frac{1 + \frac{m_n \cdot \gamma_e \cdot K_r}{(K_{ne})_b}}{\frac{1 - \varepsilon_{s\,fix}}{1 - \varepsilon_{mf}} \cdot \frac{H_{s\,fix} \cdot K_r}{u_{br}}} \varnothing \eta_{O_2} = \frac{1 + \frac{0{,}352 \cdot 0{,}098 \cdot 1431}{1{,}069}}{\frac{1 - 0{,}489}{1 - 0{,}57} \cdot \frac{1{,}7 \cdot 1431}{0{,}996}} 0{,}041 \cdot 0{,}983 = 0{,}0032$$

23. Se calculează constanta medie de viteză a procesului,

$$\frac{1}{\bar{K}} = \frac{d_p}{12 D_{O_2}^c} + \frac{1}{K_r}$$

Deoarece determinant de viteză este transferul oxigenului prin crusta de oxizi, termenul al doilea din membrul drept al ecuaţiei de mai sus nu mai interesează, constanta medie de viteză a procesului fiind dată de relaţia:

$$\bar{K} = \left(\frac{d_p}{12 D_{O_2}^c} \right)^{-1} = \left(\frac{0{,}131 \cdot 10^{-3}}{12 \cdot 5{,}07 \cdot 10^{-4}} \right)^{-1} = 0{,}4868 \text{ m/s}$$

24. Se calculează timpul maxim de consum al granulelor de pirită considerînd transferul oxigenului prin crusta de oxizi determinant de viteză:

$$\tau_o = \frac{\rho^*_{FeS_2} \cdot d_p}{2 \bar{K} C_{O_2}^0 \left(\frac{\bar{C}_{O_2}}{C_{O_2}^0} \right) \frac{\nu_{FeS_2}}{\nu_{O_2}}} = \frac{37500 \cdot 0{,}131 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 0{,}4868 \cdot 2{,}38 \cdot 0{,}0032 \cdot \frac{4}{11}} = 1822 \text{ s}$$

25. Se calculează gradul mediu de transformare al fazei solide pentru reactorul în strat fluidizat cu antrenare şi scurgere de solide considerînd transferul oxigenului prin crusta de oxizi determinant de viteză [8];

$$1 - \bar{\eta}_{FeS_2} = \frac{1}{5} \frac{\tau_o}{\bar{\tau}} - \frac{19}{420} \left(\frac{\tau_o}{\bar{\tau}} \right)^3 + \frac{41}{4620} \left(\frac{\tau_o}{\bar{\tau}} \right)^3 - \cdots$$

$$\bar{\eta}_{FeS_2} = 1 - \frac{1}{5} \frac{1822}{22926} + \frac{19}{420} \left(\frac{1822}{22926} \right) - \frac{41}{4620} \left(\frac{1822}{22926} \right)^3 = 0{,}9844$$

26. Se calculează gradul de transformare al oxigenului din bilanțul de masă:

$$\frac{\nu_{O_2}}{\nu_S}\frac{F_O\,\bar{x}^0_{SU}}{M_S}\eta_{FeS_2} = A_t u_f C^0_{O_2}\eta_{O_2}$$

$$\eta^c_{O_2} = \frac{11}{8}\frac{3{,}4\cdot 0{,}4689\cdot 0{,}9844}{32\cdot 19{,}94\cdot 1{,}56\cdot 2{,}38\cdot 10^{-3}} = 0{,}911$$

Valoarea calculată a gradului de transformare a oxigenului fiind suficient de apropiată de aceea obținută la punctul 20, calculul se continuă cu valorile determinate pînă în prezent pentru ceilalți parametrii.

27. Deoarece gradul mediu de transformare a fazei solide ($\eta_{FeS_2} = 0{,}9846$), este apropiat de gradul de transformare impus ($\eta_{FeS_2} = 0{,}985$), se trece la calculul înălțimii stratului fluidizat:

$$H_{sf} = \frac{K_f u_b}{K_r}\left[\frac{1}{\gamma_b + \dfrac{1}{\dfrac{K_r}{(K_{bn})_b} + \dfrac{1}{\gamma_n + \dfrac{1}{\dfrac{K_r}{(K_{ne})_b} + \dfrac{1}{\gamma_e}}}}}\right] =$$

$$= \frac{4{,}0803\cdot 2{,}52}{1431}\times$$

$$\times\left[\frac{1}{0 + \dfrac{1}{\dfrac{1431}{1{,}721} + \dfrac{1}{0{,}18152 + \dfrac{1}{\dfrac{1431}{1{,}069} + \dfrac{1}{0{,}098}}}}}\right] = 5{,}11 \text{ m}$$

28. Deoarece raportul $H_{sf}/D_R = 5{,}11/5{,}040 = 1{,}013$, este apropiat de 1, condiție cerută de stabilitatea hidrodinamică a stratului fluidizat, calculul este corect.

Notații

A_t — aria transversală a reactorului, m²
$C^0_{O_2}$ — concentrația molară a oxigenului în aer, moli/m³
$\bar{C}_{O_2}$ — concentrația molară medie a oxigenului, moli/m³
d_b — diametrul bulelor, m
d_p — diametrul particulelor de solid, m
D_{O_2} — coeficientul de difuzie moleculară a oxigenului, m²/s
$D^c_{O_2}$ — coeficientul de transfer a oxigenului prin crusta de oxizi, m²/s
D_R — diametrul reactorului, m
F_o — debitul masic de alimentare cu pirită, kg/s
g — accelerația gravitației, m/s²
$(K_{bn})_b$, $(K_{ne})_b$ — coeficienți de schimb de oxigen între bule și nori și nori și emulsie raportați la volumul bulei, s⁻¹
K_f — grup adimensional de viteză pentru strat fluidizat
K_r — constanta vitezei de reacție, s⁻¹
$\bar{K}$ — constanta medie a vitezei procesului, m/s
$H_{s.fix}$ — înălțimea stratului fix, m
H_{sf} — înălțimea stratului fluidizat, m
M_{FeS_2}, M_S — masa moleculară FeS_2, respectiv sulfului
m_n — fracția masică a solidului din nori și dîre
$Rep.$ — numărul Re pentru particula de pirită
T_s — temperatura în strat, °K
u_{br} — viteza de ridicare a bulelor prin strat raportată la faza de emulsie, m/s
u_f — viteza de fluidizare, m/s
u_{mf} — viteza minimă de fluidizare, m/s
u_b — viteza de ridicare a bulelor prin strat, m/s
u_t — viteza terminală, m/s
W — cantitatea de solide din stratul fluidizat, kg
V_τ — debitul de aer necesar prăjirii piritelor, m³/s
α — coeficientul excesului de aer
δ — fracția de bule din strat
$\gamma_b, \gamma_n, \gamma_e$ — concentrația solidelor în bule, nori și emulsie, kg/m³
η_{FeS_2} — gradul de transformare al FeS_2
η_{O_2} — gradul de transformare al oxigenului
$\bar{x}^0_{SU}$ — fracția masică a sulfului util în pirită
ρ_p — densitatea particulelor de pirită, kg/m³
ρ_v — densitatea în vrac a piritei, kg/m³
ρ_a — densitatea aerului, kg/m³
$\rho^*_{FeS_2}$ — densitatea molară a piritei, k moli FeS_2/m³
μ_a — vîscozitatea aerului N·s/m²
$\nu_S, \nu_{O_2}, \nu_{FeS_2}$ — coeficienții stoichiometrici în reacția de ardere a FeS_2
τ_0 — timpul maxim de consum al granulelor de pirită, s
$\bar{\tau}$ — timpul de staționare a solidelor în reactor, s

Bibliografie

1. Grigoriu I., Balasanian I., Modelarea reactoarelor solid-gaz în strat fluidizat. II. Modele care consideră compoziția fazei gazoase variabilă. Rev. chim., 28, nr. 2, 1977, p. 187.
2. Grigoriu I., Calistru C., Metalurgia, 1974, 26, nr. 8, p. 532.
3. Grigoriu I., Balasanian I., Matei Fl., Rev. chim., 1974, 25, nr. 10, p. 797.
4. Grigoriu I., Calistru C., Rev. chim. 1975, 26, nr. 2, p. 116.
5. Grigoriu I., Calistru C., Balasanian I., Rev. chim., 1975, 26, nr. 4, p. 294.
6. Kunii D., Levenspiel O., Fluidization Engineering, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1969.
7. Leva M., Fluidization, Mc. Graw-Hill Book Company, Inc. New York, 1959.
8. Levenspiel, O., Tehnica reacțiilor în ingineria chimică, Ed. tehnică București, 1967.

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

Tendințe în producția mondială de îngrășăminte chimice

În ultimii doi ani, pe plan mondial, consumul de îngrășăminte a scăzut ca efect al creșterii prețurilor hidrocarburilor folosite ca materii prime în industria îngrășămintelor cu azot și al prețului rocilor fosfatice folosite ca materii prime în industria îngrășămintelor cu fosfor.

Producția de îngrășăminte chimice în anul 1975/1976 a fost estimată la sub 100 mil. t N,P_2O_5,K_2O, față de un consum mondial estimat la 88 mil. t elemente nutritive, ceea ce reprezenta o creștere a consumului de numai 3 mil. t față de anul anterior. Aceasta era cu mult mai mică decîti, creșterea medie mondială din ultimii 30 de ani care a fost în medie de 8%/an, respectiv 9,8% pentru îngrășămintele cu azot, 6,2% pentru îngrășămintele cu fosfor și 7,5% pentru îngrășămintele cu potasiu. Creșterile diferențiate ale consumului celor trei elemente nutritive au dus la o schimbare a raportului dintre acestea, în sensul că în timp ce în anul 1945/1946 raportul $N/P_2O_5/K_2O$ a fost de1: 1,67: 1,04, în anul 1974/1975 a fost də 1: 0,61: 0,53, iar în anul 1975/1976 a fost de 1: 0,63: 0,52.

Dintre proiectele anunțate pe plan mondial privind dezvoltarea capacității de producție a îngrășămintelor cu azot la nivelul anului 1980—1981, pînă în prezent, în ultimele 18 luni s-a renunțat la un număr de instalații noi, corespunzător unei capacități de producție de aproximativ 6 mil. t, așa încît experții apreciază că în perioada 1976—1982 creșterea capacității mondiale de producție a îngrășămintelor cu azot nu va depăși 30 mil. t N.

Din această creștere, circa 80% revin țărilor socialiste din Europa și țărilor în curs de dezvoltare, peste o treime din creșterea totală a capacității mondiale de producție urmînd a se realiza în Uniunea Sovietică.

În țările arabe se prevede o creștere a producției care asigură 15% din totalul sporului ce se va realiza în țările în curs de dezvoltare, la îngrășămintele cu azot, ca urmare a existenței unor zăcăminte de gaze naturale nevalorificate care pot fi transformate în produse exportabile sub forma îngrășămintelor cu azot.

Industria îngrășămintelor cu azot din țările socialiste din estul Europei a reprezentat încă din anul 1974/1975 29,4% din producția mondială de azot. În anii care urmează, în aceste țări, dezvoltarea producției de îngrășăminte cu azot va fi atît de intensă încît în anul 1980/1981 producția totală va atinge 32 mil. t. N, ceea ce va reprezenta 31,2% din capacitatea mondială a producției de amoniac.

Printre țările capitaliste la care în viitorii ani se întrevăd creșteri de capacități a producției figurează S.U.A., la care indicii de creștere se prevăd a fi mult mai mici decît cei atinși în anii anteriori sau decît cei prevăzuți a se atinge în anii care urmează în țările socialiste din Europa.

Dacă se urmărește dinamica producției mondiale de îngrășăminte cu azot, prin dinamica producției de amoniac, reiese că aceasta a crescut între 1964/1965 și 1969/1970 cu 25,1 mil. t, iar între 1969/1970 și 1974/1975 cu numai 16 mil. t, peste jumătate din această creștere fiind asigurată de țările socialiste și numai un sfert de țările capitaliste industrializate. În perioada 1974/1975—1979/1980 creșterea capacităților de producție de amoniac în țările capitaliste dezvoltate este și mai restrînsă.

În ceea ce privește situația dezvoltării industriei îngrășămintelor cu azot în țările industrializate din vestul Europei, trebuie subliniat faptul că în ultimele două decenii s-au creat noi capacități în scopul acoperirii atît a consumului intern, în creștere, cît și a exportului. Datorită faptului că, în momentul de față, numeroase țări în trecut importatoare au devenit sau sînt în curs de a deveni țări producătoare sau chiar exportatoare, tendința de dezvoltare a capacităților de producție s-a restrîns simțitor în ultimii doi ani, în prezent sporul de producție preconizat a se atinge la nivelul anului 1979/1980 fiind de numai o treime din cel preconizat cu doi ani în urmă.

În anii care urmează, industria de îngrășăminte cu azot din țările vest-europene este confruntată cu cea japoneză, care exportă mari cantități de uree în Asia, situație în care instalațiile vest-europene de uree care folosesc pentru obținerea amoniacului hidrocarburi lichide încep să nu mai fie competitiv. Chiar și în prezent utilizarea integrală a capacităților de producție a ureei a devenit o problemă dificil de soluționat în unele țări vest-europene.

În concluzie, se poate afirma că consumul mondial de îngrășăminte cu azot, care s-a apreciat că va crește de la 41 mil. t N în 1975/1976 la circa 61 mil. N în anul 1980/1981, va fi în totmai mare măsură acoperit de noile capacități de producție care se vor crea în țările socialiste din estul Europei și în țările din Orientul Mijlociu.

În ceea ce privește îngrășămintele fosfatice, datorită creșterii mari a prețurilor la rocile fosfatice, în țările capitaliste, pentru prima dată după cel de-al doilea război mondial, anul trecut consumul a scăzut cu 6,7%. Experții apreciază că în deceniul trecut prețul rocilor fosfatice era prea mic în raport cu cheltuielile reale de exploatare și cu efectul util al îngrășămintelor obținute, iar zăcămintele ușor accesibile au fost intens exploatate. Această situație a generat crearea de capacități mari de prelucrare a rocilor în îngrășăminte, cu mult peste necesarul intern în țările vest-europene și în Japonia, o mare parte din producție fiind destinată exportului. Or, în ultimii ani se observă tendința de a valorifica rocile fosfatice în țările care le dețin, majoritatea acestora fiind țări în curs de dezvoltare.

În perioada 1974/1975—1980/1981 se estimează că pe plan mondial sporul de capacitate reprezintă 13,6 mil. t P_2O_5, ceea ce va duce la o capacitate totală pe plan mondial la nivelul anului 1980/1981 de 33,2 mil. t P_2O_5. O treime din sporul de capacitate este prevăzută să se realizeze în America de Nord.

Dezvoltări mari de capacități de producție sînt prevăzute în Tunisia, precum și în țările socialiste din estul Europei. În afara acestor dezvoltări, se apreciază că aceste țări vor importa materii prime sub formă de acid superfosforic. Astfel, la nivelul anului 1978/1979, în cadrul convențiilor bilaterale, Uniunea Sovietică va importa din S.U.A. circa 1 mil. t acid superfosforic. În Uniunea Sovietică se fac cercetări susținute pentru valorificarea zăcămintelor fosfatice sărace din regiunea Kara Tan. Se apreciază că în scurt timp se va pune la punct o nouă tehnologie de valorificare a rocilor sărace și cu un conținut ridicat în impurități, în special în oxid de magneziu, care să elimine fazele actuale de purificare costisitoare.

În ceea ce privește îngrășămintele cu potasiu, marii producători de săruri de potasiu sînt Canada, Uniunea Sovietică, R. D. Germană, Franța și R. F. Germania, care și-au modernizat în ultimii ani instalațiile de exploatare și prelucrare a sărurilor de potasiu.

În Canada s-a dezvoltat producția de sulfat de potasiu și de sulfat dublu de potasiu și magneziu în locul clorurii de potasiu. Cel mai mare producător de săruri de potasiu din lume a devenit Uniunea Sovietică, în urma dezvoltării rapide a exporturilor de săruri din bazinele din Ural și R. S. S. Bielorusă.

În anul 1975/1976 consumul pe plan mondial de săruri de potasiu a crescut cu 11,6% față de anul anterior, care a marcat o stagnare. Din întregul consum, 86% sînt preluate de țările dezvoltate, iar 14% de țările în curs de dezvoltare. La acestea din urmă, însă, consumul este în continuă creștere, ponderea acestora în consumul total al anului 1969/1970 fiind de numai 10%. În schimb, în S.U.A., în anul 1974/1975 s-a observat o ușoară tendință de scădere a consumului ca

efect al regresiunii economice, iar în țările capitaliste vest-europene și în Japonia de asemenea o scădere, ca urmare a reducerii exportului de îngrășăminte complexe, consumatoare de săruri de potasiu. Este de remarcat faptul că în ultimii ani în țările industrializate 90% din totalul sărurilor de potasiu se folosesc sub formă de îngrășăminte mixte sau complexe, așa încît consumul de săruri de potasiu din aceste țări este condiționat de consumul de P_2O_5.
În anii care urmează, principalul exportator, Uniunea Sovietică, își extinde capacitățile de exploatare, la nivelul anului 1978/1979 urmînd să exporte în S.U.A. și în țările vest-europene 1 mil. t K_2O.
În concluzie experții apreciază că pînă la nivelul anului 1980 în toate sectoarele de producție de îngrășăminte chimice pe plan mondial capacitățile vor fi mai mari decît cererile de consum. Creșterile de capacități pentrucare nu se întrevede asigurarea desfacerii sînt cele de amoniac și uree, pe de o parte, precum și de fosfați de amoniu, pe de altă parte, care sînt în curs de realizare în America de Nord. Cu toate acestea, se apreciază că acest excedent va fi în scurt timp depășit ca urmare a procesului de creștere a populației pe plan mondial, care duce implicit la creșterea nevoilor de hrană și, deci, la o sporire a consumului de îngrășăminte.

Perspectivele de dezvoltare a industriei chimice pe plan mondial

La sfîrșitul anului 1976 a avut loc la Madrid conferința Asociației de cercetări europene de marketing în domeniul chimiei (ECMRA) la care s-au prezentat numeroase referate axate pe dezvoltarea în perspectivă a industriei chimice pe plan mondial.
Pe baza studiilor efectuate rezultă că dintre toate ramurile industriei chimice, indicii cei mai mici de dezvoltare îi prezintă fibrele sintetice și cauciucurile sintetice.
Astfel, pe baza unui studiu efectuat de Grupul de studii internațional al cauciucului (IRSG) rezultă că în țările capitaliste indicele mediu anual de creștere a consumului va varia între 4,3 și 4,9%, iar gradul de utilizare a instalațiilor de cauciuc sintetic nu va depăși 70% pînă în anul 1980.
În tabelul 1 se indică dinamica consumului pe plan mondial, cu excepția țărilor socialiste, atît pentru principalele sorturi de cauciuc sintetic, cît și pentru cauciucul natural (mii t). Din examinarea acestor date rezultă că în viitorii zece ani cauciucul butadienstirenic va continua să ocupe primul loc în consumul total de cauciuc al țărilor capitaliste, ponderea acestuia din consumul total de cauciucuri sintetice scăzînd numai de la 62,5% în anul 1976, la 60,6% în anul 1986. Dintre toate tipurile de cauciucuri sintetice, cel al cărui consum va crește de peste două ori în perioada 1976–1986 va fi cauciucul etilenpropilenic, respectiv de la 190 000 t/la 403 000 t, dar ponderea acestuia în consumul total de cauciuc sintetic nu se modifică esențial (de la 3,4% în 1976 la 4,4% în 1986). Sporuri importante de consum apar din punct de vedere cantitativ la cauciucul polibutadienic (de la 739 000 t în 1976 la 1 255 000 t în 1986) și la cauciucul poliizoprenic (de la 253 000 t în 1976 la 484 000 t în 1986), cauciucul polibutadienic continuînd să dețină locul al doilea în consumul total de cauciucuri sintetice.
O primă cauză a dinamicii reduse a creșterii consumului de cauciuc în țările capitaliste o constituie indicele de dezvoltare a economiei acestor țări. Pe de altă parte, la prețurile actuale de vînzare a cauciucurilor sintetice, investițiile noi nu pot fi amortizate datorită faptului că costurile materiilor prime au crescut în așa măsură, încît beneficiile au scăzut considerabil, iar investiția specifică a crescut de asemenea sensibil în ultimii trei ani.
Toți acești factori au dus la concluzia că excedentul mondial de capacități de producție va fi depășit abia după anul 1980, creșterea capacităților de producție pe plan mondial fiind estimată la 40% în perioada 1980–1990.
În ceea ce privește necesarul de materii prime pentru industria cauciucurilor sintetice este de remarcat că butadiena continuă să rămînă materia primă de bază în deceniul următor, întrucît 82% din totalul cauciucurilor sintetice vor folosi ca materie primă butadiena.
Analizînd pe regiuni geografice producția de butadienă pînă în anul 1980, rezultă că în țările vest-europene va exista un excedent de butadienă de aproximativ 700 000 t/an, iar în Japonia de 250 000 t/an.
O altă grupă mare de produse la care au apărut dificultăți în desfacere și la care prognozele nu sînt optimiste este cea a fibrelor sintetice. În ultimii zece ani, în numeroase țări importatoare în trecut s-a creat o industrie dezvoltată de fibre sintetice și de materii prime și intermediare, ceea ce a făcut ca exportul de produse textile, devenit tradițional pînă acum un deceniu, din țările vest-europene spre țările socialiste, țările din America de Sud, Orientul Îndepărtat și Orientul Mijlociu să se reducă. Datorită acestui fenomen experții apreciază că în perioada 1975–1985 în țările vest-europene se întrevede următoarea dinamică de creștere a producției: 6–7% anual pentru fibrele poliesterice, 2–3% anual pentru fibrele poliamidice, 6–7% anual pentru fibrele poliacrilice, față de indicele mediu anual din deceniul anterior, de 18–25% la fibrele poliesterice și poliacrilice și de 10–15% la fibrele poliamidice.
Din studiul efectuat de specialiștii ECMRA cu privire la evoluția producției de produse intermediare necesare fabricării fibrelor sintetice rezultă că în țările vest-europene există un important excedent de capacități de producție pentru dimetiltereftalat, care urmează să fie exportat în Orientul Apropiat, în timp ce excedentul de capacități de producție

Tabelul 1

Produsul	1975		1976		1981		1986		1986/1976 %
	mii t	%	mii t	%	mii t	%	mii t	%	
Cauciuc butadienstirenic	3 056	62,7	3 415	62,5	4 407	61	5 465	60,6	160
Cauciuc polibutadienic	678	13,9	739	13,5	1 013	14,0	1 255	13,9	169,8
Cauciuc poliizoprenic	196	4,0	253	4,6	378	5,2	484	5,4	191,3
Cauciuc etilenpropilenic	163	3,3	190	3,4	306	4,2	403	4,4	212
Cauciuc policloroprenic	248	5,0	272	4,9	346	4,8	427	4,7	156
Butilcauciuc	311	6,3	337	6,1	417	5,7	512	5,6	151
Cauciuc nitrilic	138	2,8	159	2,9	205	2,8	258	2,8	162
Alte cauciucuri sintetice	63	1,7	98	1,7	143	1,9	200	2,2	204
Total cauciucuri sintetice	4 873	100	5 463	100	7 215	100	9 004	100	
Cauciuc natural	2 567		2 702		3 324		4 026		
Total cauciuc din care:	7 440		8 165		10 539		13 030		
Cauciuc sintetic, %	65,5		66,9		68,5		69,1		

din S.U.A. va continua să fie exportat în țările Americii Latine și în Canada.
În ceea ce privește etilenglicolul, dinamica de creștere a consumului în țările vest-europene va fi asigurată fără dificultăți de către acestea, întrucît o serie de țări în curs de dezvoltare din America Latină și Orientul Îndepărtat își vor construi noi capacități în anii care urmează.
În ceea ce privește acrilonitrilul, nu sînt necesare noi capacități de producție după anul 1980, chiar și în țările vest-europene, deși în numeroase țări în curs de dezvoltare s-au creat și se vor crea noi capacități de producție proprii.
Caprolactama destinată fabricării fibrelor poliamidice va ocupa o pondere tot mai mare în totalul materiilor prime destinate fabricării acestor fibre.
În tabelul 2 se indică excedentul respectiv deficitul de materii prime necesare fabricării fibrelor sintetice pe zone geografice, mii t.
În ceea ce privește producția de clor, dinamica acesteia este condiționată de cea a principalilor săi consumatori și în special de clorura de vinil monomer, care ocupă în prezent primul loc printre consumatorii de clor. În țările vest-europene se apreciază că producția de clor va crește în deceniul 1976–1985 cu 2–4% anual, față de indicele mediu anual de 7% din perioada dinaintea crizei și de 4% în medie, în perioada 1970–1976.
În ceea ce privește producția de clorură de vinil în aceleași țări se estimează că va înregistra o creștere între 3 și 6% anual.
Dinamica de creștere a producției de solvenți clorurați, va fi diferențiată, produsul la care se întrevede cea mai mare creștere a consumului fiind 1,1,1-tricloretanul, datorită faptului că a început să fie mult folosit la decaparea metalelor. Pe ansamblul producției de solvenți clorurați, se întrevede o creștere medie a producției de 4% anual.
Pentru producția de sodă caustică se prevede de asemenea în țările vest-europene un indice mediu anual de creștere de 4–5%. Instalațiile de electroliză noi tind să fie realizate cu celule cu diafragmă, renunțîndu-se la celulele cu catod de mercur, deși și acestora din urmă li s-au adus îmbunătățiri importante, printre care înlocuirea anodului din grafit cu anod metalic a dus la îmbunătățirea eficienței economice, a capacității de producție și a duratei de utilizare. Pe această linie merită a fi menționat un procedeu pus la punct recent în Japonia de către compania Kashima, în care pierderile de mercur sînt de sub 1 g/t sodă caustică produsă, față de pînă la 30 g mercur / t, cît consumă majoritatea instalațiilor vest-europene.
Pentru realizarea unui consum de mercur atît de redus, pompele de mercur sînt capsulate, în vederea evitării pierderilor prin evaporare, apele reziduale din spațiul celulelor sînt recirculate în întregime, iar hidrogenul și hidroxidul de sodiu rezultate din electroliză sînt trecute peste cărbune activ sau rășini schimbătoare de ioni, pentru a fi reținut mercurul.
În viitor, cercetările în domeniul instalațiilor de electroliză se vor axa în mai mare măsură pe reducerea consumului de energie, întrucît costul acesteia ocupă cea mai mare pondere în costul clorului și al sodei.
Un alt produs ce a constituit obiectul a numeroase studii a fost metanolul, al cărui consum este în continuă creștere și datorită faptului că își găsește noi domenii de utilizare. În prezent, circa 50% din consumul de metanol sînt destinate fabricării formaldehidei. Un alt consumator important este dimetiltereftalatul, dar importanța acestuia va scădea în anii viitori ca urmare a înlocuirii treptate a D.M.T. cu acid tereftalic liber în fabricația fibrelor poliesterice. Dacă se consideră numai consumatorii actuali, în țările capitaliste dezvoltate se apreciază că în perioada 1974–1978 indicele de creștere a producției crește cu circa 4% în medie pe an, față de 10–13% cît a fost pînă în anul 1973. Se apreciază de asemenea că, începînd din anul 1978, indicele de creștere a producției va spori la 7–8%.
Un nou sector consumator de metanol, a cărui pondere va crește în anii viitori, este obținerea masei proteice prin fermentarea metanolului, care se apreciază că va consuma pe plan mondial, la nivelul anului 1985, între 2 și 4 mil. t metanol.
Un alt consumator nou este industria siderurgică, în care se preconizează reducerea cu metanol a minereurilor de fier. Conform unor estimări recente, la nivelul anului 1980 se consideră că se vor consuma 30 mil. t metanol, iar la nivelul anului 1985, între 50 și 60 mil. t. În această nouă tehnologie, metanolul este folosit ca materie primă la obținerea gazului care reduce oxidul de fier la fier. Consumul de metanol pe tona de fontă atinge în acest procedeu 330 kg.
De asemenea, metanolul va fi folosit ca înlocuitor al benzinelor sau la fabricarea metil-*terț*-butileterului, întrebuințat pentru îmbunătățirea indicelui octanic al benzinelor. La nivelul anului 1985 se apreciază că se vor consuma circa 13,4 mil. t metanol drept combustibil și 1,3 mil. t la fabricarea metil-*terț*-butileterului.
Cel mai mare consumator de metanol la nivelul anului 1985 se apreciază că va deveni industria energetică, pentru acoperirea vîrfurilor de consum (circa 29 mil. t anual).

Evoluția costului investițiilor în industria chimică din țările capitaliste

Creșterea continuă a prețurilor materiilor prime și ale combustibilului în ultimii ani în țările capitaliste a dus la majorarea corespunzătoare a investițiilor din industria chimică. Cu prilejul unui simpozion organizat de Societatea industriei chimice britanice la sfîrșitul anului 1976, cu tema „Noile tendințe pe piața produselor chimice", s-a exemplificat creșterea investiției specifice prin evoluția costurilor unei instalații de piroliză, între anii 1955 și 1972, și s-au estimat costurile pentru anul 1982, în mărci vest-germane, așa cum rezultă din tabelul 1.
Din examinarea exemplului prezentat rezultă că pînă în anul 1968, cînd indicele de inflație pe piața vest-europeană a fost mai mic, investiția specifică a putut fi redusă substanțial prin creșterea capacității de producție a instalației. Astfel, în timp ce la o instalație cu o capacitate de producție de 10 000 t/an etilenă investiția specifică a fost de 1 300 mărci/t, la o instalație cu o capacitate de producție de 320 000 t/an investiția specifică a scăzut la 300 mărci/t. Începînd cu acest deceniu, în care indicele anual de inflație pe piața vest-europeană a început să crească, investiția specifică a crescut și ea, deși capacitatea de producție a instalației a fost în continuare mărită. Astfel, la instalația de piroliză de 450 000

Tabelul 2

	Etilenglicol			Acrilonitril			Caprolactamă		
	1974	1980	1985	1974	1980	1985	1974	1980	1985
S.U.A.	440	300	(330)	100	100	(350)	80	100	(140)
Europa de vest	620	980	740	0	300	(200)	340	350	250
Japonia	(20)	85	115	40	(100)	(350)	40	(10)	(260)
America Latină și Canada	(55)	(20)	(140)	(30)	0	(50)	(115)	(150)	(290)
Restul lumii	(245)	(150)	(220)	135	210	80	110	240	60
Total	740	995	165	245	510	(870)	455	530	(330)

Tabelul 1

Anul punerii în funcțiune	1955	1959	1961	1966	1968	1972	1982
Capacitatea de producție	10 000	30 000	75 000	200 000	320 000	450 000	450 000
Investiția specifică	1 300	1 130	750	400	300	450	1 140 estimat

t/an etilenă pusă în funcțiune în anul 1972 investiția specifică a fost mai mare decît la o instalație de 200 000 t/an pusă în funcțiune în anul 1966, adică cu numai șase ani în urmă. Pe baza indicilor de inflație estimați pînă în anul 1982, rezultă că investiția specifică la o aceeași capacitate (450 000 t/an etilenă) crește de două ori și jumătate față de anul 1972, ajungînd ca ordin de mărime similară cu cea realizată la o instalație cu o capacitate de producție de 15 ori mai mică (30 000 t/an), pusă în funcțiune în anul 1959. În ceea ce privește evoluția prețurilor produselor petrochimice, specialiștii apreciază că la nivelul anului 1982 prețul etilenei va atinge 472 $/t, dacă prețul benzinei de piroliză va fi de 197 $/t, sau 590 $/t, dacă prețul benzinei de piroliză va atinge 276 $/t. Dacă se compară aceste prețuri cu prețul actual al etilenei de 138 $/t (cît a fost și în anul 1972) și cu cel de peste 155 $/t din anul 1975, prețul prevăzut pentru anul 1982, între 472 și 590 $/t, ținînd seamă și de creșterea costului investiției specifice, nu apare foarte exagerat.

În cadrul aceluiași simpozion s-a pus problema dacă industria chimică va cunoaște în continuare un ritm de dezvoltare tot atît de susținut în perioada 1973—1983, ca și în perioada 1963—1973, cînd influența inflației și a recesiunii pe piața vest-europeană a fost mai puțin resimțită. S-a arătat că pentrul țările capitaliste dezvoltate, în timp ce în perioada 1963—1973 industria chimică a crescut în medie cu de 1,9 ori mai mult decît întreaga industrie, în perioada 1973—1983 creșterea industriei chimice va fi cu de numai 1,5 ori în raport cu dezvoltarea întregii industrii. Această reducere a ritmului de dezvoltare al industriei chimice nu se datorește faptului că materialele și produsele de sinteză realizate de industria chimică și-ar fi pierdut din importanța lor economică, ci creșterii prețurilor materiilor prime petrochimice în mai mare măsură decît în alte ramuri industriale.

Din punctul de vedere al consumului exprimat în tone de țiței echivalent pe tona de produs finit și al consumului de energie în kcal/cm³, produsele de sinteză petrochimice rămîn cele mai mici consumatoare de energie, așa cum rezultă din ultima coloană a tabelului 2.

Tabelul 2

Material	Densitate, g/cm	Tone țiței echivalent/t produs finit			kcal/cm³
		ca materie prima	în scop energetic	total	
Aluminiu	2,7	—	5,6	5,6	158
Oțel	7,8	—	1,0	1,0	82
Staniu	7,8	—	1,25	1,25	102
Cupru	8,9	—	1,2	1,2	112
Butelii de sticlă	2,4	—	0,45	0,45	11
Hîrtie	0,8	—	1,4	1,4	12
Polistiren	1,07	1,3	1,68	3,18	36
Policlorură de vinil	1,38	0,55	1,4	1,95	28
Polietilenă de joasă densitate	0,92	1,11	1,13	2,24	22
Polietilenă de înaltă densitate	0,96	1,13	1,2	2,33	24
Polipropilenă	0,90	1,17	1,38	2,55	24

Consumul de energie în industria chimică

Dintr-un studiu efectuat de Organizația țărilor membre ale Pieții comune rezultă că în aceste țări consumul de energie în industria chimică reprezintă 17,5% din totalul consumului de energie pe întreaga industrie respectiv 6,6% din totalul consumului de energie pe industrie și populație. Dinamica consumului de energie în perioada 1965—1973 în mii t c.c. este dată în tabelul 1.

Tabelul 1

Țara	Energie	1965	1970	1973
Belgia	Combustibil solid	518	10	1
	Combustibil lichid	535	1 366	1 055
	Combustibil gazos	165	510	947
	Electrică cumpărată	880	1 478	1 911
	Total	2 098	3 364	3 914
Franța	Combustibil solid	1 941	1 360	830
	Combustibil lichid	1 810	3 640	4 507
	Combustibil gazos	1 348	1 616	1 911
	Electrică cumpărată	3 040	3 894	4 217
	Total	8 139	10 510	11 465
R. F. Germania	Combustibil solid	5 051	3 963	3 413
	Combustibil lichid	4 337	5 625	5 890
	Combustibil gazos	1 223	3 693	5 172
	Electrică cumpărată	5 068	6 627	7 953
	Total	15 679	20 008	22 428
Italia	Combustibil solid	253	255	126
	Combustibil lichid	5 480	10 730	13 100
	Combustibil gazos	1 530	2 349	2 914
	Electrică cumpărată	893	1 340	1 165
	Total	8 156	14 674	17 305
Olanda	Combustibil solid	216	10	10
	Combustibil lichid	1 379	710	150
	Combustibil gazos	112	4 043	4 000
	Electrică cumpărată	878	1 784	2 164
	Total	2 585	6 547	6 324
Anglia	Combustibil solid	5 017	3 625	783
	Combustibil lichid	2 779	4 215	6 008
	Combustibil gazos	36	240	2 645
	Electrică cumpărată	4 128	5 652	5 711
	Total	11 960	13 732	15 177
Total țări Piața comună	Combustibil solid	12 996	9 223	5 163
	Combustibil lichid	16 320	26 186	30 710
	Combustibil gazos	4 414	12 451	17 589
	Electrică cumpărată	14 887	20 975	23 151
	Total	48 617	68 835	76 613

Din examinarea acestor cifre se desprinde o tendință netă de abandonare a combustibilului solid în favoarea combustibilului lichid și gazos, mai ales în țările care au început exploatări masive de gaze naturale, cum sînt Olanda, Belgia, Anglia și Franța.

Trebuie remarcat faptul că în anii 1974 și 1975 consumul de energie a scăzut în industria chimică din țările Pieții comune ca urmare a procesului de recesiune care a determinat reducerea indicelui de utilizare a capacităților de producție.

În comparație cu perioada 1960—1965, în tabelul 2 se indică, în procente, creșterea medie anuală a ponderii energiei consumate în industria chimică, față de consumul total de energie, pînă în anul 1985.

Reducerea indicelui de creștere medie anuală din perioada 1970—1975 se datorește, în special, procesului de recesiune și, în mai mică măsură, îmbunătățirilor tehnologice axate pe reducerea consumului de energie.

În perioada 1976—1980 indicele de creștere va fi mai mare decît în perioada 1971—1975, întrucît se apreciază că va urma o redresare a economiei acestor țări. În perioada 1981—1985 se apreciază că indicele mediu anual de creștere va fi mai mic decît în perioada 1976—1980, datorită în principal reducerii consumurilor energetice ca urmare a îmbunătățirilor tehnologiilor de fabricație.

În general, reducerea consumului de energie din perioada de recesiune (1971—1975) s-a resimțit mai acut în industria chimică din țările membre ale Pieții comune, decît pe ansamblul industriei. Astfel, în anul 1975, în Anglia, reducerea consumului de energie a fost de 10% în industria chimică, față de numai 8% pe ansamblul industriei, iar în 1974, reducerea față de anul 1973 a fost de 5% în industria chimică, față de 4% pe ansamblul industriei.

Tabelul 2

	1965—1970	1971—1975	1976—1980	1981—1985
Belgia	+9,9	+2,0	+4,6	+2,7
Franța	+5,3	+2,3	+3,1	+2,3
R. F. Germania	+5,0	−0,1	+4,2	+2,5
Italia	+12,5	+2,3	+4,2	+4,0
Olanda	+20,4	+1,0	+3,0	+2,0
Anglia	+2,8	−0,5	+5,4	+5,7
Consumul total de energie	+7,2	+0,9	+4,2	+3,4

tehnico-științifice

Procedeul Tenneco de separare a clorurii de vinil din gaze

Tenneco Chemicals a experimentat timp de un an metoda de adsorbție pe cărbune activ a emisiilor de clorură de vinil monomer, din instalațiile de fabricare a policlorurii de vinil.

Procedeul studiat se aplică la reținerea clorurii de vinil din gazele reziduale. Din rezultatele obținute în încercările efectuate timp de un an pe o instalație construită de Chemicals Design în 1975 și amplasată în cadrul Combinatului de policlorură de vinil de la Pasadena — Texas, a reieșit că după adsorbție gazele conțin maximum 4 p.p.m. clorură de vinil monomer, mult sub limita standardului american de 10 p.p.m.

Cărbunele activat a fost folosit în 1300 de cicluri de regenerare, păstrîndu-și după 10 luni de funcționare peste 90% din capacitatea de adsorbție.

Avantajul principal al procedeului constă în faptul că întreaga cantitate de clorură de vinil recuperată este reciclată în proces.

Societatea Tenneco a mai pus la punct și alte metode de purificare, cum ar fi sprayuri pentru curățirea reactoarelor de polimerizare, eliminarea clorurii de vinil din suspensii și emulsii, distrugerea prin ozonoliză etc.

Recuperarea bifenilului policlorurat cu cărbune activ

General Electric va instala, la una dintre cele două fabrici ale sale din New York, un sistem de purificare cu cărbune activ pentru a controla descărcarea reziduurilor de bifenil policlorurat (PCB). Proiectul a fost aprobat de Departamentul de stat pentru mediul înconjurător. Una dintre fabrici va elimina total poluarea prin stocarea și eliminarea reziduurilor în depozite subterane. Au mai fost studiate și alte procedee de distrugere a deșeurilor, printre care „digestia cu bacterii" (biodegradabilitatea), dar s-a impus metoda cu cărbune activ. A mai rămas de rezolvat modul cum să fie curățat rîul Hudson, pe care este interzis pescuitul, din cauza conținutului său de bifenil policlorurat. Se are în vedere dragarea, dar nu au fost stabilite costurile necesare legate de amploarea lucrării.

Scruber cu var instalat în uzinele termoenergetice

În cadrul termocentralei de la Shippingport — Pasadena, aparținînd societății Bruce Mansfield, a fost montat, în cadrul unui sistem antipoluant care a costat 50 mil. dolari, un scruber cu lapte de var. Sistemul, proiectat și realizat de Pullman Kellogg Division din Houston, constă din cinci module de absorbție umedă în contracurent, orizontale, tip Weir, separatoare de praf electrostatice, sisteme de manipulare a cenușii etc. Cărbunele care se va prelucra conține pînă la 4,75% sulf.

Sistemul are o capacitate de circa 94 000 m³ gaz la temperatura de 140°C și recuperează 90% din bioxidul de sulf. Compușii de calciu—sulf se combină cu varul și cenușa zburătoare și se dirijează spre sistemul de depozitare a deșeurilor.

Program de determinare precisă a compoziției cărbunelui

U. S. Geological Survey a lansat un program pentru cunoașterea exactă a compoziției cărbunelui și pentru identificarea elementelor toxice poluante rezultate ca urmare a prelucrării acestuia. Se vor identifica, în procente pînă la părți per milion, cele 50—70 de elemente detectabile în cărbune, existente în cantitate mare, mică sau sub forma de urme, ca, de exemplu: sulf, arsen, mercur, fluor, beriliu, cadmiu, seleniu și zinc.

Un procedeu economic de fabricare a acidului fosforic

Societatea spaniolă Foret S.A., cel mai mare producător de fosfați pentru detergenți și acid fosforic de calitate tehnică; a studiat și a pus la punct un procedeu economic de fabricare a acidului fosforic care se aplică în instalații de capacitate medie (200—300 t/zi P_2O_5 pe linia de fabricație). Considerentele care au stat la baza cercetării au fost: simplificarea tehnologiei, reducerea costurilor de întreținere și posibilitatea prelucrării rocilor fosfatice cu conținut ridicat de clor, de proveniență nord-africană sau din Orientul Mijlociu.

Aceste roci au un conținut relativ scăzut de fier, aluminiu și substanțe organice și din acest motiv pot servi ca materie primă la obținerea tripolifosfatului de sodiu pentru industria detergenților, însă au un conținut de clor mult peste limita admisă la fabricarea acidului fosforic.
În general, schema de fabricație este cea utilizată în procedeul cu dihidrat, cu deosebirea că folosește ca material de construcție pentru cuve materialele plastice, și anume poliesterii armați cu fibre de sticlă. Rășina ce vine în contact cu masa de reacție are denumirea comercială de Atlac 382.
Societatea Foret a construit cuve de reacție din asemenea materiale cu un volum de 150—200 m^3, ceea ce corespunde la o capacitate zilnică de 300—400 t P_2O_5 și afirmă că după proiecte asemănătoare se pot realiza reactoare de 300 m^3.
Pentru a controla mai bine faza de reacție, acidul sulfuric se diluează în prealabil la 65%, astfel că aproape jumătate din căldura totală degajată în proces se îndepărtează în afara descompunerii.
În acest fel se protejează și materialul plastic. Utilizarea masivă a materialelor plastice reduce simțitor investițiile.
Astfel, pentru o instalație de 100 000 t P_2O_5/an este necesar a se investi mai puțin de 15 dolari/t P_2O_5/an.
În prezent, Foret S.A. construiește la Huelva — Spania o instalație de 300 t P_2O_5/zi care va lucra cu roci fosfatice ce conțin mult clor, astfel încît în masa de reacție se va ajunge la 1 500 p.p.m. clor.

· cooperare-dezvoltare

Între Uniunea Sovietică și R. P. Bulgaria s-a încheiat un contract de cooperare pentru construcția de instalații chimice și schimbul de produse chimice. În cadrul acestei cooperări Uniunea Sovietică va livra Bulgariei documentația tehnică necesară reconstrucției și modernizării instalațiilor de îngrășăminte de la Dimitrovgrad și Starazagora,— extinderii instalației de fabricare a fibrelor poliamidice de la Vidin, precum și a celor pentru fibre celulozice de la Svishtov. De asemenea, R. P. Bulgaria va primi documentație tehnică pentru o instalație de electroliză, o instalație de acid fosforic pe cale termică, o instalație de obținere a sării geme (la Devnia), o instalație de plastifianți, precum și pentru extinderea unor instalații existente la Burgas și Pleven.
În cadrul contractului, R.P. Bulgaria va contribui la realizarea în Uniunea Sovietică a unor instalații pentru obținerea proteinelor sintetice, a poliizoprenului și a altor produse petrochimice, la construcția fabricilor de celuloză de la Ilim și Arhanghelsk, a Combinatului de îngrășăminte de la Kingisep, pentru care R. P. Bulgaria va primi în schimb și 75 000 t/an celuloză și 26 000 t/an fosfat monoamonical.

★

În Libia, la Abu Kammash, Societatea Uhde construiește un combinat chimic care va avea în componența sa în prima etapă, o instalație de electroliză cu o capacitate de 50 000 t și o fabrică de clorură de vinil monomer, de 60 000t/an. Salzgitter Industriebau este conducătorul consorțiului german care include și firma K H D, ce construiește instalația de desalinizare a apei de mare, uzina electrică și rezervoarele de depozitare, în cadrul contractului semnat de guvernul libian, în valoare de 1,3 miliarde D.M. Complexul va fi gata la sfîrșitul anului 1979.

★

În Italia, la Mantua, Societatea Montedison își dezvoltă producția anuală de ciclohexanonă de la 90 000 la 120 000 t.
De asemenea aceasta a obținut de la grupul bancar Orion un împrumut în valoare de 18 mil. lire pentru a finanța împreună cu firma Montsanto proiectul unei fabrici de adiponitril și de hexametilendiamină în cadrul unui combinat care aparține Societății Seal Sands din Anglia.

★

În zona industrială Huelva, Spania, Energia e Industrias Aragonesas va construi instalații pentru fabricarea clorbenzenului, lindanului (gammahexaclorbenzen) și hexaclorciclohexanului.
Fabrica de clorbenzen, cu o capacitate anuală de 6 000 t, va lucra după tehnologia I.C.C. Industries și va fi astfel realizată încît să poată produce ușor orto-, para- și triclorbenzen. Instalația de lindan, de 1 000 t/an, și cea de hexaclorciclohexan, de 10 000 t/an, vor utiliza o tehnologie proprie, pusă la punct de Societatea Aragonesas.

★

În Anglia, la Widnes, Societatea Laporte a dat în funcțiune la sfîrșitul anului 1976 o instalație care va produce anual 2 500 t materiale termoplastice turnate. Instalația, care a costat 500 000 lire sterline, folosește ca materie primă produsele termoplastice deșeuri care pot fi recuperate și refolosite. Societatea menționează că asemenea deșeuri sînt disponibile în Anglia în cantitate de circa 100 000 t/an. Procedeul aplicat, denumit Reverzer, aparține societății nipone Mitsubishi. Înainte de prelucrare deșeurile trebuie granulate.

★

În Belgia, la Felury, filiala belgiană a societății americane Ethyl Corp. a pus în funcțiune o fabrică pentru producerea alchilaluminiului, utilizat drept catalizator în industria polimerilor. Investițiile au fost de 500 mil. franci belgieni.

★

Societatea Mckee Ingenieros construiește la Tarragona, Spania, pe baza unui contract semnat cu ERT, o instalație pentru fabricarea alcoolilor polivinilici. Conform obligațiilor contractuale, aceasta răspunde de inginerie, livrarea unor utilaje, precum și de asistență la construcție și montaj. Producția planificată este de 12 000 t/an și va începe în primul trimestru al anului 1978.

★

Fabrica de formaldehidă de la Marl, Republica Federală Germania — va fi cea de-a treia de acest fel din țară care va lucra după procedeul Formox, aparținînd firmei Perstop.
Producția va începe în toamna anului 1977 și va fi de 70 000 t/an soluție de 37%. Produsul finit va fi utilizat la fabricarea a 30 000 t/an 1,4-butandiol într-o instalație ce va fi amplasată pe aceeași platformă.

★

În Belgia, la Vilvoorde, societatea Copée-Rust construiește în colaborare cu P. B. Gelatines o instalație pentru producerea în prima etapă a 4 000 t/an gelatină. Investițiile sînt evaluate la 5 mil. dolari și urmează a se realiza pînă în a doua jumătate a anului 1977.
Tehnologia de fabricație aparține societății P.B. Gelatines.
Produsul finit se va utiliza în industria alimentară, farmaceutică și fotografică.

★

În Brazilia, în apropiere de Sao Paolo, se construiesc în comun de către societatea niponă Dainippon Ink și Quimica industrial Brasiliera, o fabrică de pigmenți organici cu o capacitate anuală de 1 500 t
Investițiile se ridică la 1 miliard yeni și se vor încheia

pînă în octombrie 1977. Instalația va lucra după o tehnologie Dainippon Ink.

★

Dezvoltarea rafinăriei de la Killingholme, Anglia, aparținînd societății Lindsey Oil Refining, va costa 58 mil. lire. Ca materie primă se va utiliza petrolul greu. Se are în vedere construirea unei instalații de distilare în vacuum, alta de cracare catalitică, precum și unități de alchilare și de desulfurizare. Instalația de recuperare a sulfului va avea o capacitate de 80 t/zi.
Lucrările vor fi gata în 1979.

★

Guvernul Tanzaniei a semnat un contract cu societatea Dolgety — Kenny din Dublin privind proiectarea, livrarea de utilaje, asistență tehnică la construcție și montaj, precum și la darea în funcțiune, pentru o fabrică de extracție a piretrumului, care va costa 3 mil. lire sterline. Darea în funcțiune este planificată pentru sfîrșitul anului 1977.

★

La Lingen, Republica Federală Germania, societatea Wintershall, a început construirea unei mari rafinării, care va prelucra anual 1 mil. t petrol, după tehnologia Union Oil. Investițiile se ridică la 270 mil. D.M. și se vor realiza pînă în 1978. În cadrul lor se vor construi: o fabrică pentru producerea a 33 000 t/an hidrogen, o instalație pentru reformare catalitică, de 650 000 t/an, o unitate pentru hidrogenarea benzenului, cu o capacitate de 100 000 t/an ciclohexan și alta de desulfurizare, care va produce 24 000 t/an sulf.

★

Societatea Montedison, singurul producător italian de acid fosforic termic, a finalizat planul privind construirea la Crotone a unei fabrici pentru producerea acidului fosforic de înaltă puritate. Pentru aceasta s-a ales procedeul nipon Toyo Soda despre care se afirmă că este prima metodă de purificare a acidului fosforic ce asigură obținerea unui acid de calitate alimentară, care poate înlocui complet și fără rezerve acidul termic. Decizia de a adopta această cale de fabricare a fost determinată de creșterea prețului energiei, care face procedeul termic neeconomic.

★

Procedeul utilizat de societatea americană, Uranium Recovery Corp. (U.R.C.) privind recuperarea uraniului din acidul fosforic este constituit din două părți distincte, și anume o instalație simplă care se amplasează alături de fiecare unitate de acid fosforic și alta mult mai complexă, de prelucrare centralizată a concentratelor de uraniu. Primul modul care va fi operațional chiar în acest an este amplasat lîngă instalația de acid fosforic din cadrul combinatului de la Bartow — Florida al Societății W. R. Grace. Instalația centrală de prelucrare a concentratelor se află la Mulberry — Florida. Uranium Recovery Corp. a planificat să realizeze încă un modul, la Bartow, și alte două pe lîngă noua fabrică de acid fosforic a Societății I.M.C.

★

În 1976 a intrat în funcțiune la parametrii proiectați, Combinatul de îngrășăminte de la Iskenderun — Turcia aparținînd societății Gubre Fabrikalari Tas. Acesta produce anual 230 000 t acid sulfuric și 75 000 t P_2O_5, care se va utiliza la fabricarea superfosfatului triplu, în vederea eliminării importului.

★

În Belgia, la Tertre, a intrat în funcțiune la sfîrșitul anului 1976 o nouă instalație de acid azotic cu o capacitate anuală de 215 000 t (100% acid), construită de Uhde GmbH. Aceeași societate a realizat o fabrică similară în Danemarca, la Fredericia.

★

Conform datelor publicate în revista de comerț exterior a Republicii Populare Socialiste Albania la Fieri, a intrat în funcțiune o fabrică de uree, cu o capacitate anuală de 36 000 t N. Tot aici se produce amoniac și azotat de amoniu.
Producția de îngrășăminte a Albaniei a crescut în anul 1976 cu circa 9%.

★

Societatea irlandeză Nitrigin Eireann Teoranta a efectuat în colaborare cu Cities Service din S.U.A. un studiu de fezabilitate privind realizarea în cadrul combinatului NET de la Arklow a unei fabrici de oxid de fier pigment. Ca materie primă se va utiliza cenușa de pirită rezultată ca deșeu, în cantitate de 50 000 t, la fabricarea pe aceeași platformă a 119 000 t/an acid fosforic.

★

Societatea canadiană Guardian Chemical Corp. va construi o instalație semiindustrială pentru obținerea petrolului din șisturi bituminoase, care va lucra după un procedeu propriu.
Aceasta va prelucra zilnic 100 t șisturi, metoda de lucru fiind diferită de cea utilizată curent la Great Canadian Tar Sands. Șisturile bituminoase sînt omogenizate cu apă caldă și cu o substanță chimică, timp de 20 min. Aceasta din urmă separă bitumul de materialul argilos. Se afirmă că procedeul este mult mai economic decît cele obișnuite și în plus poate prelucra șisturi sărace.

★

Energy Research And Development Administration (ERDA) a perfectat cu Fluor Engineers Constructors un contract în valoare de 1,9 mil. dolari privind proiectarea unei instalații industriale pentru lichefierea cărbunilor, cu o capacitate zilnică de 50 000 t. Contractul face parte din programul de realizare a unui mare complex de conversie a cărbunelui care să lucreze după tehnologiile cele mai moderne și cele mai bine puse la punct.
La proiectare se va ține seama de faptul că instalația va prelucra zilnic 20 000 t cărbune cu conținut mediu și ridicat de sulf din minele de la Affalacian.

★

Pechiney Ugine Kuhlmann și Western Zirconium Inc. construiesc împreună la Dallesport, Washington, un complex integrat de zirconiu, care va costa 30—40 mil. dolari.
Proiectul prevede extragerea zirconiului din minereu, care apoi este prelucrat în diferite produse folosite la placarea anumitor agregate ale reactoarelor nucleare, în fabricile chimice și la flashurile fotografice. Inițial, întregul complex va produce 1 350—1 500 t/an produse de zirconiu, plus subproduse. Construcția va începe în primăvara anului 1977 și se va termina în 1978.

★

La Hamilton, Ontario, Societatea Liquid Air Corp. construiește o instalație pentru distilarea aerului, în valoare de 15 mil. dolari, a patra instalație de acest fel a firmei. Realizarea noii fabrici, cu o capacitate zilnică de 600 t oxigen și 250 t azot, s-a impus ca necesară în urma cererilor mereu crescînde de oțeluri produse de Societatea Dominion Foundries and Steel Ltd. (Dofasco).
Darea în funcțiune va avea loc în 1979.

* * *

din țările socialiste

U.R.S.S.

Ritmurile de dezvoltare a industriei gazelor naturale în U.R.S.S. au sporit simțitor, în ultimii ani, prin darea în exploatare a unor mari zăcăminte în Siberia apuseană, Turkmenia, regiunea Orenburg. Aceste exploatări asigură aproximativ 45% din extracția de gaze a U.R.S.S. Prin prelucrarea complexă a gazelor industria chimică sovietică se dezvoltă considerabil, sectorul cel mai dinamic fiind producția de îngrășăminte cu azot.
De remarcat că în U.R.S.S. se înfăptuiește în prezent un program de lungă durată de reutilare a întreprinderilor gazeifere, a conductelor magistrale și a centralelor de compresoare cu utilaje puternice de înaltă eficiență.

★

Apatita este orașul chimiștilor sovietici de dincolo de cercul polar. Nucleul de bază al tînărului oraș îl constituie Uzina de prelucrare și înobilare a apatitei și eleolitului, cea mai puternică întreprindere de acest fel din țară. Producția acestei uzine a crescut în ultimii 5 ani cu mai mult de 80% urmînd ca în anul 1980 să atingă capacitatea de 14,5 milioane tone de concentrat de apatită, utilizată cu mare eficiență în fabricarea îngrășămintelor chimice, la extragerea fosforului etc. De remarcat că din cele 90 milioane tone de îngrășăminte chimice, produse în 1975 în U.R.S.S., 20 milioane tone au fost fabricate utilizîndu-se concentrat de apatită, provenit de la complexul ce funcționează în acest oraș.
Pentru adîncirea prelucrării complexe a materiei prime, în cadrul aceleiași uzine urmează să fie puse în funcțiune secții de prelucrare a eleolitului, cu o capacitate totală de 2 milioane tone pe an.

R.P. Chineză

Industria chimico-farmaceutică din R. P. Chineză se află într-un amplu proces de dezvoltare. Astăzi în întreaga țară funcționează fabrici moderne care produc, într-o singură zi, cît se producea în întregul an 1972. Una din cele mai importante baze ale acestei industrii este orașul Sanhai, care dispune de materii prime pentru fabricarea medicamentelor. Uzinele pe acest profil din Șanhai livrează țării 800 sortimente de medicamente. Din 1966 pînă în prezent, în aceste uzine au fost introduse în fabricație 250 de noi tipuri de medicamente destinate în majoritate prevenirii și tratării maladiilor curente și a bolilor endemice.
Fabricile din acest sector sînt dotate cu tehnici moderne, cu comandă electronică—program, majoritatea operațiunilor fiind în prezent automatizate. Folosirea metodelor farmaceutice moderne în prepararea medicamentelor tradiționale, precum și combinațiile de ingrediente din farmacopeea chinezească și a altor țări cu noile medicamente au dus la obținerea de produse de înaltă calitate.
Acestea sînt foarte apreciate atît în R. P. Chineză, cît și în alte țări.

R. D. Germană

În R. D. Germană se va construi în cursul actualului plan cincinal un nou complex petrochimic în cadrul căruia vor fi puse în funcțiune printre alte instalații, o instalație de electroliză cu o capacitate de producție de 200 000 t/an clor și 220 000 t/an hidroxid de sodiu, o instalație pentru fabricarea clorurii de vinil monomer cu o capacitate de producție de 200 000 t/an și o instalație de policlorură de vinil cu o capacitate de producție de 100 000 t/an. Aceste trei instalații se vor construi în colaborare cu grupul vest-german Uhde care livrează proiectele, precum și o parte din utilaje.

★

Centrala industrială de construcții și montaj de instalații chimice din Leipzig a construit și a pus în funcțiune în ultimele trei decenii 350 de instalații pentru industria chimică atît în R. D. Germană, cît și în alte țări.

În prezent, această centrală livrează instalații pentru fabricarea clorului și a hidroxidului de sodiu prin electroliza clorurii de sodiu, pentru fabricarea cianurii de sodiu, a tripolifosfatului de sodiu, a stirenului, a formolului, a etilbenzenului, a etilaminelor, a butadienei, a adezivilor de tip ureoformaldehidă, a caprolactamei, a biostimulatorilor pe bază de hidrocarburi sau hidrați de carbon, a fibrelor poliacrilice etc.

Instalațiile de electroliză sînt echipate cu celule cu catod de mercur și au următoarele capacități-standard exprimate în hidroxid de sodiu 100%: 50 000, 100.000 și 200.000 t/an. Anozii folosiți sînt confecționați din grafit. Caracteristicile unei instalații de electroliză cu o capacitate de producție de 50 000 t/an hidroxid de sodiu 100% sînt următoarele:

— sare,	220 t/zi
— apă tehnologică,	1,5 m^3/t NaOH 100%
— H_2SO_4 98% pentru uscarea clorului,	19 kg/t NaOH 100%
— apă de răcire,	85 m^3/t NaOH 100%
— energie electrică pentru electroliză	2950 kWh/t NaOH 100%
— energie electrică pentru electromotoare	85 kWh/t NaOH 100%

Produse finite:

— hidroxid de sodiu 50%,	280 t/zi
— clor 99%,	124 t/zi
— hidrogen 99%,	3,52 t/zi

Subproduse:

— H_2SO_4 75%, 25 kg/t NaOH 100%

Paralel cu instalațiile de electroliză cu celule cu catod de mercur, se livrează și instalații echipate cu celule de electroliză cu diafragmă. Caracteristicile acestora raportate la o tonă de hidroxid de sodiu 100% sînt următoarele:

— saramură exprimată în NaCl 100%,	1600 kg
— H_2SO_4 98% pentru uscarea clorului,	50 kg
— apă de răcire,	90 m^3
— abur 5 at,	0,6 t
— energie electrică pentru electroliză,	2 760 kWh
— energie electrică pentru electromotoare,	120 kWh
— anozi de grafit,	8 luni/buc.
— diafragma,	8 luni/buc.

Produse finite:

— clor min. 98% cu max.	0,3% hidrogen
— hidrogen	99,5%
— catolit cu 120 g NaOH/l	
— saramură cu 190 g NaCl/l	

Un alt produs pentru care Centrala industrială de construcții și montaj de instalații chimice a construit instalații, este acidul acetic obținut prin oxidarea acetaldehidei cu oxigen în proces continuu. Instalația cuprinde două secții, și anume de oxidare și de distilare pentru purificarea acidului acetic rezultat. La oxidarea acetaldehidei se folosesc drept catalizatori săruri de mangan.
Capacitățile de producție pentru care s-au construit astfel de instalații variază între 15 000 și 100 000 t/an acid acetic. Consumurile specifice pe tona de acid acetic tehnic sînt următoarele:

— acetaldehidă,	750 kg
— oxigen,	221 Nm^3

Ca materii prime se folosesc:

— Acetaldehida cu un conținut minim de 99,5%, cu un conținut în apă de maximum 0,05%, în *p*-aldehidă de maximum 0,27%, în aldehidă crotonică de maximum 0,1%, în clor de maximum 7 mg/l și în mercur de maximum 0,5 mg/l;
— oxigen cu un conținut de minimum 98% la o presiune de 4,5 at.

Consumul de catalizator (acetat sau carbonat de mangan) este de 0,2 kg/t acid acetic, iar cel de utilități este următorul:

— apă de răcire,	180 m^3/t
— abur de 10 at,	2,1 t
— azot 4,5 at. 99,5%,	25 Nm^3
— energie electrică,	25 kWh

Acidul acetic rezultat corespunde normei TGL 8118, avînd un conținut minim în acid acetic de 99%, un conținut maxim în acid formic de 0,3%, o densitate de 1,052—1,050 g/cm^3 și un punct de topire între 14,82 și 16,70°C.
Pentru fabricarea anhidridei acetice din acidul acetic rezultat prin procedeul descris anterior se folosește un procedeu de descompunere termică a acestuia la cetonă, care, condensată cu acid acetic, formează anhidrida acetică.
Instalațiile de fabricare a anhidridei acetice se construiesc cu capacități de producție de pînă la 5 000 t/an, cu o durată anuală de funcționare de 8 000 t.
Consumurile specifice pe tona de anhidridă acetică sînt următoarele:

— acid acetic tehnic 99%,	1 340 kg
— acetat de etil 98—100%,	7 kg
— trietilfosfat,	2 kg
— amoniac,	0,3 kg
— abur 10 at.	3,8 t
— abur 2,5 at,	1,2 t
— apă de răcire,	400 m^3
— azot 4,5 at,	130 Nm^3
— gaze combustibile,	$1{,}85.10^6$ kcal
— solă,	$0{,}4.10^6$ kcal
— energie electrică.	230 kWh

Anhidrida acetică este incoloră și limpede și are un conținut de anhidridă acetică de 94—100%. Densitatea produsului la 20°C este de 1,079—1,083 g/ml. Punctul de fierbere la 760 mm Hg este de 134—140°C, 95% din anhidridă distilînd într-un interval de 1,5—4°C. Indicele de permanganat de potasiu este de maximum 50 mg/100 ml.
Acetatul de etil folosit trebuie să aibă un conținut minimum de 98%, cu un conținut maxim de acetaldehidă de 0,3%, de acid acetic de maximum 0,1%, de apă de maximum 0,15% și cu un punct de fierbere la 760 mm Hg de 75—79°C.
Trietilfosfatul trebuie să aibă un conținut de minimum 98%.

R.P. Polonă

Cercetătorii de la Laboratorul de polimeri al Academiei de Științe a R. P. Polone au realizat o rășină poliesterică nesaturată A.N. care aparține grupului rășinilor poliesterice termorezistente. Ea posedă calități mecanice, termomecanice, dielectrice și chimice în intervalul de temperaturi 110—130 °C. Această rășină poate fi folosită la fabricarea produselor turnate, precum și la produsele stratificate supuse la temperaturi de 123 °C. Stratificatele au proprietăți bune termomecanice, capacitate redusă de absorbție a apei, rezistență chimică bună, calități ce le recomandă la fabricarea de rezervoare și conducte pentru procesele de fermentație.

★

R. P. Polonă furnizează pe scară largă produse farmaceutice țărilor socialiste. Printre produsele chimice poloneze livrate se numără: insecticide, erbicide, lacuri poliuretanice, preparate care grăbesc procesul de vulcanizare al cauciucului, vopsele speciale pentru fibre sintetice etc.
Principalul produs polonez oferit la export pe piața mondială este acidul sulfuric — peste 300 mii tone livrate numai în anul 1975. De asemenea, R. P. Polonă este cunoscută și apreciată pe plan mondial pentru calitatea sodei, a acidului fosforic, a îngrășămintelor concentrate pe bază de fosfor.

★

Pentru extinderea consumului de îngrășăminte chimice la 250 kg/ha elemente nutritive în anul 1980 și, respectiv, la 345 kg/ha în anul 1990, se prevede constituirea în R. P. Polonă a 11 instalații noi pentru producerea îngrășămintelor chimice. În afara acestora, se prevede extinderea instalațiilor existente de la Pulawy, Tarnow, Wloclawek și Kedzierzin.

★

La sfîrșitul anului 1976, la Brzeg Dolny, în R. P. Polonă, a fost pusă în funcțiune o instalație de electroliză cu catod de mercur, cu o capacitate de producție de 100 000 t/an clor. La realizarea acestei instalații, al cărui cost este estimat la 3,3 miliarde zloți, a colaborat și firma Uhde. Prin punerea în funcțiune a acestei instalații se acoperă integral necesarul de clor al țării.

R.P. Ungară

Chimiștii maghiari au realizat un produs destinat ameliorării terenurilor. Denumit „Evrago" acest produs conferă solului capacitatea de a reține umiditatea, contribuind astfel la creșterea productivității ogoarelor. Noul produs chimic a sporit cu 5—10% randamentul terenurilor cultivate. Cele mai bune rezultate au fost obținute la sporirea producției de porumb, cartofi și grîu.

★

Întreprinderea „Taurus" din Budapesta își va spori producția astfel încît în 1979 să realizeze anual 250 mii bucăți anvelope de tip nou a căror rezistență va crește de 2 ori față de anvelopele obișnuite. În cadrul acestei întreprinderi se construiește o fabrică nouă cu o capacitate anuală de 170 mii bucăți anvelope pentru mașinile agricole.

R.P. Bulgaria

Industria chimico-farmaceutică bulgară produce în prezent peste 500 preparate medicamentoase. Dintre acestea antibioticele se realizează în principal la fabrica de antibiotice din Rozgrad care produce aproximativ 150 tipuri de medicamente exportate în 50 de țări ale lumii.
În perioada 1971—1975 volumul de producție al întreprinderilor chimico-farmaceutice bulgare a crescut de 2,5 ori și continuă să se dezvolte și în actualul cincinal.

* * *

documentare

CHIMIE FIZICĂ, CINETICĂ. CATALIZĂ

Asupra extracției cu amine cu catenă lungă. În ultimii ani, extracția cu amine a căpătat un deosebit interes, atît în hidrometalurgie, cît mai ales în domeniul combustibililor nucleari. Autorii au studiat sărurile halogenate (Cl, Br, I) ale tri-*n*-octilaminei (TOA), utilizînd benzen ca solvent, pentru a reduce la minimum procesul de agregare. S-au studiat de asemenea sărurile solide. Au fost studiate spectrele în infraroșu și spectrele de rezonanță magnetică nucleară pentru următoarele combinațiuni derivînd de la tri-*n*-octilamină (TOA), ca și pentru combinații analoge cu deuteriu: TOAHCl, TOAHCl. H_2O, $TOA(HCl)_2$ și TOADCl, TOADCl.H_2O, TOAHBr și TOAHI. Utilizînd osmometria în fază de vapori au fost studiate echilibrele de agregare-dimeri în cazul clorurilor și bromurilor și trimeri în cazul iodurilor H. Cu cît legătura de hidrogen este mai puternică, cu atît mai slabă este polimerizarea. Articolul cuprinde modul de obținere a combinațiilor studiate și tabele cu rezultatele măsurătorilor efectuate.

Jedináková, V. și Högfeldt, E., Chemica Scripta, **9**, nr. 4, 1976, p. 171—177.

Proprietățile de adsorbție selectivă de lichid și structurale ale montmorilonitului și ale derivaților săi de hexadecilpiridiniu. S-a studiat, prin metoda difracției razelor X, structura montmorilonitelor, a căror suprafață a fost acoperită cu cationi de hexadecilpiridiniu (HDP) în măsură crescîndă. S-a constatat că, în funcție de gradul de acoperire a suprafeței, cationii de HDP formează, un strat mono-, respectiv bimolecular în spațiul dintre straturi. S-a studiat sorbția selectivă a amestecurilor binare pe montmorilonit și pe montmorilonit — HDP cu grade de acoperire diferite. S-au determinat izotermele de exces de adsorbție a amestecului, iar din analiza izotermelor s-au dedus capacitățile de adsorbție, precum și suprafețele specifice echivalente.
S-a stabilit că din amestecurile de benzen — *n*-heptan, benzenul se adsoarbe numai pe suprafața exterioară a montmorilonitului, pe cînd la complexul organic provoacă o dezagregare medie. Alcooli cu numere de atomi de carbon diferite se adsorb preferențial din benzen și pe suprafața internă a montmorilonitului; cu creșterea numărului atomilor de carbon, gradul de adsorbție interlamelar scade. În cazul montmorilonitelor — HDP, capacitatea adsorbtivă din amestecurile de metanol-benzen prezintă în domeniul examinat o creștere monotonă cu gradul de organofilitate. În cazul organofilității optime, dezagregarea complexului organic este totală, iar suprafața specifică echivalentă este de 764—778 m^2/gram. Umflarea complexului organic caracterizabilă prin determinări de difracție cu raze X este strîns legată de adsorbția interlamelară de lichid. Rezultatele arată că modificarea prin cationi de HDP a suprafeței montmorilonitului determină fundamental caracterul și gradul adsorbției selective de lichid.

Dékány, I., Szánto, F. și Nagy, L., Gy., Magy. Kém. Folyóirat, **82**, nr. 10, oct. 1976, p. 491—498.

Proprietăți termodinamice ale sistemelor binare și ternare. IV. Volume molare de exces și viscozități ale amestecurilor de dimetilsulfoxid + ciclohexan + toluen. S-au măsurat densitățile și vîscozitățile sistemului ternar indicat în titlu, la patru temperaturi. Se prezintă volumele molare parțiale de exces, viscozitatea și entalpia liberă parțial molară de exces în funcție de temperatură și compoziție. Comportarea termodinamică a sistemului se poate estima din date corespunzătoare celor trei sisteme binare care includ cele trei componențe.

Nissema, A. și Säynäjäkangas, H., Finn. Chem. Lett., nr. 6, 1976, p. 132—136.

Umectabilitatea gelurilor de gelatină. După cum reiese din determinările unghiului de contact, suprafețele expuse la aer ale hidrogelurilor formate prin coagularea soluțiilor apoase de gelatină se comportă ca suprafețe în mare parte hidrofobe, cu energia mică. Suprafața internă, proaspătă, realizată prin rupere în interiorul gelului manifestă caracterul hidrofil scontat. Dodecilsulfatul de sodiu dizolvat în gel micșorează proporțional cu concentrația sa caracterul hidrofob al suprafeței externe.
Izotermele de concentrație ale unghiului de contact al suprafeței externe au o formă normală (monoton descrescătoare) la amestecurile de alcooli etilic și propilic și apă. În cazul soluțiilor apoase ale dodecilsulfatului de sodiu și ale bromurii de dodeciltrimetilamoniu, însă, apar curbe, de o formă nouă, care prezintă un minimum pronunțat. Minimul apare practic la concentrația corespunzătoare valorii c_M a tensidei. Rezultatele se explică pe de o parte prin modificările de conformație superficială a gelatinei și interacțiunea ei cu tensida, iar pe de altă parte prin adsorbția moleculelor amfiprotice de alcooli și tenside, pe diferitele suprafețe limită ale sistemului.

Wolfram E. și Steriopulos, K., Magy. Kém. Folyóirat, **82**, nr. 9, sept. 1976, p. 438—442.

Studiul mobilităților ionice în amestecuri apă-hexametilfosfortriamidă. I. Cazul HMPT pur la 25°C. În scopul studierii solvatării ionilor se propune măsurarea mobilităților ionice în hexametilfosfortriamidă (HMPT) și în amestecurile acesteia cu apa. Avînd în vedere numărul mare de articole care prezintă studii similare în HMPT pur, în această primă parte se dezvoltă o expunere critică a datelor anterioare și se discută rezultate proprii.

Bollinger, J-C. și Yvernault, T., Can. J. Chem., **54**, nr. 19, 1 oct. 1976, p. 3060—3069.

Studii termodinamice ale echilibrelor la temperaturi înalte. Sulfurile metalelor alcaline reacționează cu sulful, dînd polisulfuri, cu formula generală Me_2S_n, unde $n=2,3\ldots6$. Au fost măsurate presiunile vaporilor de sulf ale polisulfurilor de sodiu topite. Rezultatele obținute, completate cu date din literatură, se referă la combinații de la $Na_2S_{1,3}$ pînă la Na_2S_8, în domeniul de temperatură de la 523 la 1273K. În condițiile în care s-a lucrat s-a găsit că în topitura de polisulfuri există anioni de la S^{2-} la S_8^{2-}. Sînt indicate de asemenea valorile energiei libere Gibbs, ale entalpiei și entropiei pentru reacțiile:

$$Na_2S\,(l) + (n-1)\,/\,2\,S_2\,(g) \rightleftharpoons Na_2S_n\,(l)$$

$$n = 2,3,4,5,6,8 \quad \text{și}$$

$$Na_2S_n\,(s) \rightleftharpoons Na_2S_n\,(l)$$

$$n = 1,2,4,5$$

Tegman R., Chemica Scripta, **9**, nr. 4, 1976, p. 155—166.

Masa moleculară a micelelor de lecitină în toluen, determinată prin osmometrie și prin spectroscopie Brillouin. Masa moleculară medie numerică a micelelor de lecitină în toluen s-a determinat prin osmometrie la temperaturile de 25 și 40°C ca fiind de 54 000, respectiv 41900. Prin spectrometrie Brillouin s-a determinat masa moleculară medie masică la aceleași două temperaturi, obținîndu-se valorile de 78 000, respectiv 68 000. Această nouă tehnică pare a fi promițătoare pentru determinarea mărimii micelelor.

Braedley, R. J., Grant, D. H., Reinsborough, V. C. și Ross, P. A., Can. J. Chem., **54**, nr. 19, 1 oct. 1976, p. 3070—3072.

Cinetica oxidării benzen-1,4-diolului de către combinații de paladiu (II) în soluție apoasă. Studiul cinetic al oxidării benzen-1,4-diolului de către combinații de paladiu (II) în soluție apoasă, arată că reacția are loc în două trepte. În prima treaptă se formează un produs intermediar de paladiu(o)-benzochinonă, care se descompune cu încetul în treapta a doua. Reacția este inhibată de ionii de clorură și arată unele similitudini în mecanismul de producere cu reacțiile în care combinațiile de paladiu (II) acționează ca un catalizator omogen în oxidarea olefinelor.

Coe, J. S. și Rispoli, P. L., J. Chem. Soc., Dalton Trans., nr. 21, 1976, p. 2215—2218.

Studiul cinetic al reacției atomilor de hidrogen cu acidul clorhidric. Reacția s-a studiat într-un sistem continuu cu descărcare electrică; detecția atomilor de hidrogen s-a efectuat prin RES, iar pentru restul speciilor prin SM. Pentru etapa inițială $H + HCl \rightarrow H_2 + Cl\cdot$, în domeniul de temperatură 298—521 K s-a obținut o ecuație Arrhenius care, împreună cu valorile anterioare pentru reacția inversă, conduce la o corelație satisfăcătoare între raportul constantelor de viteză și constanta de echilibru.

Ambidge, P. F., Bradley, J. N. și Whytock, D. A., J. Chem. Soc., Faraday I, 72, nr. 10, oct. 1976, p. 2143—2149.

Studii asupra catalizatorilor de oxidare eterogenă. I. Sistemul oxid de vanadiu (V) — oxid de titan (IV). Diferite amestecuri de pentaoxid de vanadiu cu tetraoxid de titan s-au analizat prin ATG, IR, studii de difracție a razelor X, măsurători de susceptibilitate magnetică și de conductivitate electrică. Proprietățile catalitice efective s-au studiat în reacția de oxidare a *o*-xilenului într-un sistem continuu, convențional.

Cole, D. J., Cullis, C. F. și Hucknall, D. J., J. Chem. Soc., Faraday I, 72, nr. 10, 1976, p. 2185—2196.

Hidrogenarea selectivă a furanului pe catalizatori Ni/Cr_2O_3. S-au efectuat cercetări în vederea producerii unui catalizator selectiv, cu activitate ridicată, pentru reacția de hidrogenare a furanului pînă la tetrahidrofuran. S-a stabilit că activitatea și selectivitatea catalizatorilor de Ni/Cr_2O_3 depinde într-o mare măsură de metoda de preparare și modul de activare a catalizatorilor cu hidrogen. Parametrii optimi de obținere a catalizatorilor sînt: temperatura de calcinare 400°C; durata calcinării 1—3 ore; temperatura de activare 400°C, durata activării 4—8 ore. Tratarea suplimentară a catalizatorilor cu acid formic are un efect pozitiv asupra activității și selectivității acestora. Folosind pentru reacția de hidrogenare un raport H_2: furan = =3: 1, s-a stabilit o încărcare optimă a catalizatorului cu furan de 0,1—0,5 g furan/g catalizator/oră, la o temperatură de lucru de 90—110°C.

Gąsiarek, M. și Dudzik, Z., Przem. Chem., 55, nr. 10—11, oct.-noiemb. 1976, p. 542—544.

Cercetări asupra catalizatorilor metalici. Asupra activității de dehidrogenare a catalizatorilor Pt-Ru și Pt-Ru-η-Al_2O_3. Este cunoscut faptul că activitatea catalizatorilor de platină poate fi mărită printr-un adaos de ruteniu. În cadrul studiilor asupra modificării catalizatorilor de platină prin adaosuri de metale cu punct de topire ridicat, autorii consemnează în articol rezultatele obținute în cazul dehidrogenării ciclohexanului, cu ajutorul unor catalizatori ca Pt-Ru și Pt-Ru-η-Al_2O_3. În general, din rezultatele obținute se poate trage concluzia că activitatea de dehidrogenare a catalizatorilor de platină poate fi mărită prin adaosuri de ruteniu, cu atît mai mult cu cît este mai mică dispersia lor inițială, sau cu cît a fost mai mare acțiunea termică la care au fost supuși (500—650°C). Modul de obținere a catalizatorilor modificați este descris pe larg în articol.

Engels, S., Nguyen-phuong-Khuë și Wilde M., Z. Chem. (Leipzig), 16, nr. 11, 1976, p. 455—457.

Catalizatori sub forma agregatelor polimetalice. Ideea agregatelor polimetalice se poate aplica unui mare număr de combinații de metale, prin aceasta lărgindu-se domeniul sistemelor catalitice. Exemple de mare interes cuprind combinații de două sau mai multe metale din grupa a VIII sau combinații de două ori mai multe metale din grupa a VIII cu un metal din grupa I B. Sînt descrise posibilitățile de studiu experimental al catalizatorilor sub forma agregatelor polimetalice, efecte de selectivitate, aplicații industriale.

Sinfelt, J. H., Platinum Metals Rev., 20, nr. 4, oct., 1976, p. 114—119.

INGINERIE CHIMICĂ

Proiectarea utilajelor pentru procesele microbiologice. II. Hidrodinamica, transferul de masă și de căldură în reactoarele pentru fermentare. Sînt prezentate principalele metode de calcul utilizate în proiectarea reactoarelor pentru procesele de fermentare, atît a celor cu agitatoare mecanice cît și a reactoarelor tubulare. În special sînt descrise reactoarele prevăzute cu sisteme de aerare. În partea referitoare la hidrodinamica proceselor de fermentație se descriu diferite metode de calcul al puterii consumate pentru agitare și a duratei de retenție pentru reactoarele cu agitare, precum și unele calcule specifice pentru reactoarele de fermentație tubulare. Se dau date privind optimizarea proceselor de fermentație.

Sterbacek, Z., Technika v Chemii (Praha), 62, 1976, p. 22—29.

Raționalizarea coloanelor de rectificare. Pe baza unei metode proprii de verificare a amplasării și a funcționării corecte a talerelor din coloanele de rectificare, se prezintă analiza funcționării a zece tipuri de coloane de rectificare industriale, folosite în producția stirenului și a butadienei. Datele obținute din exploatare au fost comparate cu valorile corespunzătoare rezultate din relațiile matematice, propuse pentru proiectarea instalațiilor. Se indică o metodă completă de calcul a coloanelor de rectificare cu talere.

Volejnik, M., Technica v Chemii (Praha), 62, 1976, p. 11—21.

Studiul eficacității de omogenizare a agitatoarelor cu melc, cu bandă elicoidală, de tip ancoră cu palete transversale și cu palete în formă de aripi la amestecarea lichidelor newtoniene de mare viscozitate. Autorii au amestecat lichide newtoniene de mare viscozitate într-un vas cu diametrul de 396 mm, folosind agitatoarele din titlu. S-a măsurat consumul de putere a agitatoarelor, precum și durata de omogenizare prin metoda perturbării impulsului termic. Datele măsurătorilor sînt prezentate într-o diagramă $(\tau_{95}\cdot\mu/D^2\cdot\rho) - (ND\rho^2/\mu^3)$ unde τ_{95} reprezintă durata de omogenizare ,s, corespunzătoare unei omogenizări de 95%; μ = viscozitatea lichidului în kg/m.s.; D = diametrul vasului, în m; ρ = densitatea lichidului, în kg/m³; N = puterea agitatorului, în wați. Conform rezultatelor obținute, agitatorul cu melc în tub de ghidare are capacitatea de omogenizare cea mai mare. La agitatoarele cu bandă elicoidală, eficacitatea este invers proporțională cu diametrul benzii. Agitatoarele de tip ancoră cu palete omogenizează foarte încet la $R_e < 20$, iar cele cu palete în formă de aripi la $R_e < 100$.

Havas, G., Sawinsky, J. și Deák, A., Magy. Kémi. Lapja, 31, nr. 7, iul. 1976, p. 341—346.

Controlul automat al răcirii în cristalizoare cu funcționare discontinuă. A fost elaborată o metodă automată de conducere a procesului de cristalizare în cristalizoare cu funcționare discontinuă. În conformitate cu considerațiile teoretice, debitul apei de răcire este controlat în funcție de temperatura existentă în fiecare moment în interiorul cristalizorului. Această corelare se realizează cu ajutorul unor dispozitive simple și ieftine, permițînd obținerea unor cristale mari, de bună calitate. Se dau schemele de principiu ale cristalizorului și ale dispozitivului de reglare.

Nyvlt, J., Sůra, J. și Procházka, S., Chem. Prům., 26, nr. 10, oct. 1976, p. 505—507.

CHIMIE ANORGANICĂ

Proprietățile stării solide a silicatului trisodic. Articolul reprezintă o lucrare de sinteză asupra subiectului, cuprinzînd 136 de trimiteri bibliografice din întervalul 1939—1974. Principalele puncte tratate sînt: prepararea și caracterizarea silicatului trisodic, structura cristalină, mecanismul substituției ionilor străini în rețeaua cristalină, conductivitatea electrică, proprietăți dielectrice, hidratarea. În mod amănunțit sînt prezentate proprietățile legate de structura cristalină și de hidratarea silicatului tricalcic.

Singh, N. B., J. Scient. Ind. Res., 35, nr. 2, febr. 1976, p. 75—87.

Complecşi ai niobiului (III) cu liganzi bidentaţi. Se descrie o metodă nouă pentru prepararea convenabilă a unor noi clorocomplecşi de niobiu (III), conţinînd ca liganzi $S(CH_3)_2$, $CH_3C(CH_2As(CH_3)_2)_3$, o-C_6H_4.$(As(CH_3)_2)_2$ şi $((C_6H_5)_2P—CH_2—)_2$. Se indică detalii privind prepararea şi caracterizarea compuşilor. În fiecare caz compuşii sînt diamagnetici şi se propune o structură care cuprinde legături dimere metal-metal.

Allen, A. D. şi Naito, S., Can. J. Chem., **54**, nr. 18, 15 sept. 1976, p. 2948—2952.

Suprasaturarea în sisteme ternare. În numeroase procese tehnologice intervin procese de solubilizare şi cristalizare a sărurilor din soluţii apoase. S-a constatat din practică că prezenţa în soluţii a unor mici cantităţi de compuşi de Cr(III) şi Fe(III) permite obţinerea unor soluţii suprasaturate de săruri ale acizilor sulfuric şi fosforic, în care nu are loc cristalizarea unor compuşi în stare solidă. S-au stabilit limitele domeniilor de suprasaturare în timpul procesului de evaporare izotermă în sistemele K_2SO_4—$MgSO_4$—H_2O; K_2SO_4—Na_2SO_4—H_2O şi K_2SO_4—KCl—H_2O, la temperatura de 25°C, precum şi în sistemul Na_2SO_4—NaCl—H_2O la temperaturile de 25 şi 50°C, în prezenţa unor compuşi de Cr(III), Al sau Fe(III). S-a emis ipoteza că apariţia fenomenului de suprasaturare se datoreşte adsorbţiei selective a ionilor pe particulele coloidale ale hidroxizilor de crom, aluminiu sau fier, fenomen care împiedică apariţia germenilor de cristalizare.

Kozak, A. şi Sarnowski, M., Przem. Chem., **55**, nr. 10—11, oct.-nov. 1976, p. 550—551.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Studiul solubilităţii în sistemele KH_2PO_4—KCl—H_2O, K_2HPO_4—KCl—H_2O şi utilizarea acestora în producerea îngrăşămintelor de tipul PK. Se prezintă diagramele de solubilitate a sistemelor obţinute prin dizolvarea KH_2PO_4 şi K_2HPO_4 în soluţii apoase de KCl la temperaturi de 25, 50 şi 75°C. Pe baza datelor de solubilitate, se discută posibilităţile de producere a îngrăşămintelor chimice de tip PK, folosind drept materii prime acidul fosforic şi leşiile catodice rezultate din procedeul de electroliză a KCl în celule cu diafragmă. Se dă schema fluxului tehnologic elaborat.

Mroz, R., Srb., V., Tichy, S. şi Vosolsobě, J., Chem. Prům., **26/51**, nr. 10, oct. 1976, p. 511—514.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Instalaţie universală pentru purificarea avansată a azotului şi hidrogenului de oxigen şi umiditate. A fost pusă la punct o instalaţie universală pentru purificarea azotului, argonului şi hidrogenului de oxigen şi umiditate, bazată pe utilizarea unui catalizator de paladiu pe suport de alumină. Instalaţia poate fi utilizată pentru purificarea gazelor tehnice, care conţin impurităţi de O_2 şi H_2O pînă la ordinul procentelor. După purificare, conţinutul impurităţilor se reduce pînă la ordinul de mărime de 10^{-5} — 10^{-6}%, ceea ce face ca gazele purificate să poată fi utilizate în tehnica producerii semiconductorilor sau în alte scopuri speciale.

Zlatkov, P., Him. Ind. (Sofia), nr. 8, aug. 1976, p. 356—359.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Utilizarea metanolului pentru producerea proteinelor şi drept sursă de energie. Se prezintă posibilităţile de realizare a biosintezei proteinelor şi a producerii drojdiilor pe substrat de metanol. Se dau date statistice privind producţia mondială de metanol şi structura consumului de metanol. Se descrie studiul cercetărilor privind utilizarea metanolului în amestec cu benzina drept carburant pentru motoare cu combustie internă. Experimentările efectuate în R. P. Polonă pe linia folosirii unor amestecuri metanol-benzină şi metanol-izometanol-benzină în motoarele autoturismelor au dat rezultate promiţătoare.

Kotowski, W., Przem. Chem., **55**, nr. 10—11, oct.-noiemb. 1976, p. 506—508.

Ameliorarea caracteristicilor uleiurilor siliconice. În vederea ameliorării caracteristicilor uleiurilor siliconice, s-a efectuat clorurarea acestora, fără catalizatori, dar sub acţiunea luminii. Clorurarea s-a studiat la scară de laborator şi pilot, stabilindu-se că procesul are loc în condiţii optime la temperaturi de 40—80°C. Uleiurile siliconice clorurate prezintă o serie de caracteristici superioare faţă de cele ale uleiurilor iniţiale, şi anume: capacitate de lubrifiere mărită; stabilitate mărită la oxidare; vîscozitate optimă; temperaturi de solidificare scăzute (pînă la —110°C). Se propune aplicarea procedeului în vederea producerii unor uleiuri siliconice speciale pentru ungerea agregatelor frigorifice şi pentru tehnică minieră.

Tokarzewski, L. şi Zakrzewski, J., Przem. Chem., **55**, nr. 10—11, oct.-nov. 1976, p. 536—539.

CHIMIE ORGANICĂ

Transformarea termică a aminoacizilor, polipeptidelor şi proteinelor. I. Studiul transformărilor termice ale α şi γ-chimiotripsinei în fază solidă. S-au studiat transformările induse de căldură, în fază solidă, ale α şi γ-chimiotripsinei prin metode termoanalitice, de difracţie a razelor-şi de spectrometrie în IR. S-a constatat că, în jurul temperaturii de 60, respectiv 210°C, are loc formarea, ruperea legăturilor de hidrogen. Aceasta din urmă duce la suprimarea structurii ordonate a enzimelor, ceea ce s-a apreciat drept o tranziţie „helix-random-coil". Peste 210°C se produc transformări chimice, al căror mecanism este diferit în aer şi în argon. Prima treaptă constă probabil în transformarea grupelor de atomi uşor mobilizabile ale catenelor laterale, iar pe la 265°C are loc scindarea legăturilor peptidice.

S-au determinat valorile ΔH ale modificărilor observate la 60, 125 şi 210°C, precum şi activitatea enzimatică a probelor iniţiale şi a celor tratate termic corespunzător temperaturilor caracteristice ale termogramelor. Dintre probele încălzite, cele tratate la 60°C au prezentat o activitate apropiată de cea a substanţei iniţiale, în timp ce la celelalte probe activitatea a scăzut la zero.

Metodele termoanalitice s-au dovedit a fi indicate pentru sesizarea modificărilor termoinduse, pentru determinarea datelor caracteristice ale transformărilor, cît şi pentru diferenţierea dintre α şi γ-chimiotripsină.

Györe, J. şi Pais, K., Magy. Kémi. Folyóirat, **82**, nr. 10, oct. 1976, p. 478—487.

Electrohidrogenarea şi hidrogenarea cetonelor alifatice simple în mediu acid. S-a studiat hidrogenarea 2-butanonei, 3-pentanonei, 3-metil-2-butanonei şi 2-pentanonei în mediu acid, pe catalizator de platină. În cursul reacţiilor se formează întotdeauna hidrocarburi, dar în timp ce la butanonă hidrocarburile constituie fracţiunea majoră a produselor, la pentanone produsul principal este alcoolul secundar corespunzător. Din analiza rezultatelor măsurătorilor efectuate şi din datele din literatură, autorii trag concluzia că la electrohidrogenarea cetonelor formarea alcoolului şi a hidrocarburii nu poate avea loc prin reacţii independente între ele, ci este vorba de cele două direcţii ale unei reacţii ramificate. Etapa determinantă de viteză este una din etapele de reacţie care preced ramificarea.

Szabó, S., şi Horányi, Gy., Magy. Kém. Folyóirat, **82**, nr. 9, sept. 1976, p. 420—425.

Reacţia dialchil(metiltio)boranilor superiori cu brom — o nouă sinteză a dialchilbromboranilor. Autorii au pus la punct o nouă metodă de obţinere a halogenoboranilor, combinaţii utilizate adesea în sinteza

organică. Astfel, dialchil(metiltio)boranii superiori, preparați cu ușurință „in situ" din trialchilboranii corespunzători, reacționează rapid la temperatură joasă cu bromul, dînd dialchilbromoborani și dimetildisulfură. Această din urmă combinație poate fi separată sub presiune redusă, obținîndu-se în final un produs pur, cu un excelent randament.

Pelter A., Rowe, K., Sharrocks D. N., Smith K. și Subrahmanyam C., J. Chem. Soc., Dalton Trans., nr. 20, 1976, p. 2087—2090.

Sinteza acetamidelor cu ajutorul reacțiilor alcoolilor cu clorura de sulfuril în acetonitril. Autorii au studiat o nouă metodă de sinteză a acetamidelor, pornind de la reacțiile alcoolilor cu clorura de sulfuril în acetonitril, cu intenția de a genera „in situ" alchilclorosulfați, obținînd, după hidroliză, acetamidele corespunzătoare. Reacțiile alcoolilor primari, secundari și terțiari cu clorura de sulfuril au fost efectuate la 0°C și sub curent de azot, pentru a îndepărta acidul clorhidric. Rezultă acetamida corespunzătoare, cloracetamida și clorura alchilică. După reducerea cloracetamidei cu zinc și acid acetic, se separă acetamida pe coloană cromatografică. Au loc reacțiile:

$$ROH \xrightarrow[0°C,\ 3h,\ N_2]{SO_2Cl_2,\ MeCN} RNH\cdot COMe + RNH\cdot CO\cdot CH_2Cl + RCl$$

(Zn — AcOH)

Randamentele pot ajunge pînă la 72%.

Takeuchi, K., Nojima M. și Tokura N., J. Chem. Soc., Perkin Trans., nr 20, 1976, p. 2205—2206.

Reacții ale compușilor organolitici cu esteri sulfonați. O nouă sinteză a sulfonelor. Reacția multor compuși organolitici cu esteri sulfonați conduce la substituția nucleofilă la atomul de sulf și determină formarea de sulfone cu un randament moderat sau mare. Prin această metodă pentru prima dată s-au preparat șase sulfone. S-au întrebuințat șapte esteri sulfonici, nouă compuși organolitici în 21 de experimentări, preparîndu-se tot atîtea sulfone; randamentele au fost cuprinse între 36 și 98%.

Baarschers, W. H., Can. J. Chem., **54**, nr. 19, 1 oct. 1976, p. 3056—3059.

Clorura de pentacarbonilmangan — inițiator termic al reacțiilor de polimerizare radicalică. Compusul din titlu este un nou și puternic inițiator termic al reacțiilor de polimerizare radicală în prezența unor concentrații mici de aditivi cum ar fi compuși de tipul „halogenuri" sau „non-halogenuri". La 60°C acest inițiator este de zece ori mai activ decît azobisizobutironitrilul în polimerizarea metilmetacrilatului. Se prezintă un studiu cinetic și se evidențiază specia intermediară în etapa de inițiere.

Bamford, C. H. și Mullik, S. U., J. Chem. Soc. Faraday, I, **72**, nr. 10, 1976, p. 2218—2230.

MEDICAMENTE

Prepararea sulfoxidului clorometilpenicilinei. Sulfoxizii penicilinelor sînt intermediari în conversia penicilinelor în dezacetoxicefalosporine. Sulfoxidul clorometilpenicilinei s-a preparat prin acilarea acidului 6-aminopenicilanic cu clorură de cloroacetil în soluție apoasă la pH = 7, urmată de oxidarea *in situ* a clorometilpenicilinei formate, cu acid peracetic. Se descrie modul de lucru. Randament, 50,3%.

Enebäck, C. și Noponen, A., Finn. Chem. Lett., nr. 6, 1976, p. 146—147.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea oxigenului în germaniu. Se prezintă o comparație a rezultatelor privind determinarea oxigenului în germaniu prin metoda de activare cu ioni accelerați de ^3He și prin metoda absorbției în infraroșu în domeniul 11,7 microni. Dintre cele două metode, mai precisă este metoda de activare. Concentrația oxigenului în germaniul de înaltă puritate se determină prin compararea activității probei analizate, supuse la iradiere cu ioni ^3He avînd o energie de circa 13 MeV și a unei probe etalon.

Alexandrova, G. I., Goncearov, L. A., Ilin., M. A., Rașevskaia, E. P., Leonov, P. A. și Horvat, A. M., Zav. Lab., **42**, nr. 9, sept. 1976, p. 1079—1081.

Relativ la sensibilitatea și limita de determinare în analiza fluorescentă. În vederea stabilirii gradului de sensibilitate și a concentrației limită pentru posibilitatea efectuării determinărilor prin analiză fluorescentă, s-a cercetat drept exemplu metoda de dozare a calciului cu fluorexonă și 8-chinolilhidrazona aldehidei 8-oxichinaldinice. Au fost deduse relațiile dintre gradul de sensibilitate a metodei de analiză fluorescentă și valorile produsului molar al coeficientului de extincție și a randamentului cuantic al reacției.

Bojevolnov, E. A., Fakeeva, O. A. și Ivanova, V. S., J. Analit. Him., **31**, nr. 9, sept. 1976, p. 1684—1687.

Folosirea bisacetilacetonetilendiaminei drept reactiv pentru determinarea fotocolorimetrică a cobaltului. Au fost stabilite condițiile optime pentru folosirea bisacetilacetonetilendiaminei pentru dozarea fotocolorimetrică a cobaltului. Metoda permite dozarea unor cantități variabile de cobalt, începînd de la concentrații de ordinul microgramelor și pînă la concentrații mari. Complexarea optimă, care asigură obținerea unei densități optice maxime, are loc la valori de pH = 10—11. Raportul molar între Co și reactivul de complexare Co: R este de 1:1. Absorbția maximă are loc la 320 nm. Metoda propusă a fost verificată pe soluții sintetice și probe de aliaje, dovedindu-se suficient de precisă.

Gambanov, D. G., Bilalov, S. B. și Bataev, A. K., J. Analit. Him., **31**, nr. 9, sept. 1976, p. 1731—1733.

Determinarea prin extracție și fotocolorimetrare a molibdenului cu ajutorul N,N-dialchilderivaților anilinei. Metoda se bazează pe formarea unui complex al molibdenului cu derivații anilinei în prezența unui exces de ioni de tiocianat, în soluții sulfurice. S-au folosit următorii derivați ai anilinei: dimetilanilina, dietilanilina, dipropilanilina, dibutilanilina și dioctilanilina sub forma sărurilor clorurate ale acestora. Complecșii formați cu molibdenul se separă prin extracție cu dicloretan în prezență de tiocianat. Extractele obținute sînt stabilite timp de 3—5 ore, avînd un maximum de absorbție la 470 nm. Se descrie metoda de lucru. Eroarea relativă a metodei este de ±6,0%.

Babenco, A. S., Mineeva, L. A. și Godovskaia, K. I., Zav. Lab., **42**, nr. 9, sept. 1976, p. 1035—1036.

Separarea cromatografică a izomerilor optici. Cercetările privind separarea antipozilor optici ai amestecurilor racemice au făcut progrese însemnate, datorită dezvoltării metodelor cromatografice. În domeniul cromatografiei de lichide, rezultate remarcabile au fost obținute în urma aplicării, alături de metodele de adsorbție și de distribuție, a celor de schimb ionic și de cromatografie a liganzilor. Metodele cromatografiei pe hîrtie și în strat subțire au ținut și ele pasul cu dezvoltarea. Pe tărîmul separărilor prin cromatografie de gaze este de mare importanță utilizarea, drept fază staționară, a derivaților N-trifluor-acetilici optic activi, termostabili.

Inczédy Ja. și Gaal, J., Magy. Kémi. Lapja, XXX **31**, nr. 7, iul. 1976, p. 328—334.

Asupra reacției 1,4-oxatienei cu acid iodhidric și utilizarea ei la determinarea fungicidului Carboxin. Fungicidul 2-metil-1,4-oxatien-(2)-3-carbonicacidanilidă, sub denumirea de Carboxin, a căpătat în ultimul timp o importanță din ce în ce mai mare în apărarea chimică a plantelor. Reacția descrisă se bazează pe faptul că în mediu puternic acid și în prezența unui exces de ioni de

iodură, produsul liberează o cantitate echivalentă de iod care poate fi titrată cu tiosulfat de sodiu. Ca produse finale au fost identificate acetoacetanilida și bis-(2-hidroxietil)-disulfura. Acidul iodhidric trebuie să fie în exces față de cantitatea stoichiometrică. Conținutul în Carboxin al soluției se calculează din relația: Carboxin $\% = \frac{2{,}353 \cdot (a - b)}{E}$, în care: a reprezintă tiosulfat de sodiu 0,1 N folosit la titrare; b — tiosulfat folosit la proba oarbă; E — grame substanță luate în lucru.
Articolul cuprinde amănunte asupra modului de lucru.

Hennings, P., Göhmann, P. și Otterpohl, G., Z. Chem., (Leipzig), **16**, nr. 11, 1976, p. 448—449.

APE REZIDUALE. PURIFICARE

Posibilitatea purificării biologice a apelor reziduale de la producția nitrobenzenului. S-a cercetat posibilitatea descompunerii biologice a unor nitroderivați în condiții aerobe, concomitent cu cinetica de descompunere a acestora. S-a constatat că sînt ușor biodegradabili următorii compuși: nitrobenzenul, nitrotoluenul și 2,4-dinitrofenolul. Se descompun greu biologic următorii nitroderivați: 1,3- și 1,4-dinitrobenzenul și 2,5- și 2,6-dinitrofenolul. S-au efectuat cercetări de laborator în vederea purificării biologice a apelor reziduale din producția nitrobenzenului, stabilindu-se că circa 50% din nitroderivații prezenți se pot descompune sub acțiunea bacteriilor.

Chudoba, J. și Pitter, P.; Chem. Prům., **26**, nr. 10, oct. 1976, p. 541—544.

Folosirea lagunelor aerate în tratarea apelor reziduale. În articol se prezintă o tratare foarte documentată a subiectului, care a căpătat importanță practică începînd din anul 1960. Sînt descrise tipurile de lagune (bazine cu adîncimea de 2—4 m) aerate, avantajele și dezavantajele acestor sisteme, considerații privind proiectarea și operarea lor. Subiectul este astfel abordat încît evidențiază aspectele funcționale, cinetice, parametrii biologici, considerații privind necesarul de putere și întreținere.

Bokil, S. D., J. Scient. Ind. Res., 35, nr. 2, febr. 1976, p. 103—109.

DIVERSE

Protecția catodică a rezervoarelor pentru depozitarea produselor petroliere. Protecția catodică a rezervelor pentru depozitarea produselor petroliere reprezintă în prezent o completare importantă a mijloacelor pasive de protecție (izolații asfaltice și epoxiasfaltice). Protecția catodică prelungește durata de viață a rezervoarelor, ridicînd economicitatea acestora și, în același timp, permite depistarea, cu ajutorul aparatelor de măsură electrice, a deranjamentelor (scurgeri, perforări etc.). În articol se prezintă principiile fundamentale ale protecției catodice în industria petrolieră, se descriu diferite tipuri de instalații și se indică schemele de principiu și metodele de proiectare ale instalațiilor de protecție catodică.

Polak, V., Tehnika v Chemii, (Praha), **62**, 1976, p. 1—9.

O nouă metodă pentru obținerea concomitentă de steroli și clei pulverulent din gudroane de tal. Gudronul de tal este un concentrat de lipide obținut ca reziduu la distilarea în vid a uleiului de tal. Autorii au pus la punct o nouă metodă de obținere concomitentă de steroli și alcooli din partea nesaponificabilă și a unui clei pulverulent din partea acidă a gudronului de tal realizînd astfel o valorificare completă. Cleiul pulverulent, brun deschis, obținut după metoda descrisă, este complet solubil în apă și cu caracteristici care îl fac indicat pentru folosirea la hîrtia de coloare închisă. Concentratul de steroli este curățat și separat în steroli, alcooli și amestecurile lor.

Vasvazova-Biceva, P. I., Ivanov, St. A., Filipov, L. A. și Vytov V. Ch., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **102**, Nr. 19, 1976, p. 561—563.

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, București, Sectorul VII

Editor și Administrator: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40. BNR.S.R., filiala sectorului 1; abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din țară; prețul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Departamentul export—import presă, P.O.Box 136—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România. Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/7856/1976.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 4 4304

ROMANIAN SYNTHETIC FIBRES AND YARNS

MELANA® polyacryle fibres

RELON® polyamide fibres and yarns

TEROM® polyester fibres and yarns

DUNATEX PP® polypropylene fibres

Exporter: DANUBIANA
ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE
202 A, Spl. Independentei • Telephone: 49.50.10, 49.50.60
Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ — R
P.O.B.: 3250 • Cables: DANAZ — R • Bucharest — ROMANIA

Chimimportexport

E X P O R T S :

INORGANIC SUBSTANCES

Caustic soda
Soda ash
Sodium bicarbonate (pharmaceutical or for foodstuffs)
Aluminum sulphate
Calcium carbide
Lime chloride
Aluminum chloride (catalyst for Friedel-Crafts reaction)
Ferric chloride (aqueous solution)
Magnezium carbonate
Cuprous chloride
Barium sulphate
Tribasic lead sulphate

ORGANIC INTERMEDIATES AND SOLVENTS

Acetone
Acrylonitrile
Phenol
Trichloroethylene
Perchloroethylene
Carbon tetrachloride
Octanol (2-ethyl-hexanol)
Synthetic fatty alcohols (C_1-C_9, $C_{11}-C_{14}$ and $C_{15}-C_{16}$ cuts)
Maleic anhydride
Phthalic anhydride
Manganese and lead naphthenate
Diethylenglycol
Monoethylenglycol

ALKYLAMINES

Monomethylamine
Dimethylamine
Trimethylamine
Monoethylamine
Diethylamine
Monoisopropylamine

ORGANIC ACIDS

Formic acid
Oxalic acid

PLASTIC AND SYNTHETIC RESINS

Polyvinyl chloride powder — suspension and emulsion types
Polyethylene beads — high pressure (low density) and low pressure (high density) types
Polystyrene beads (standard and impact proof types)

SYNTHETIC RUBBER

Butadiene-styrene type

CAROM® — 1500
CAROM® — 1502
CAROM® — 1507
CAROM® — 1508
CAROM® — 1712
CAROM® — 1714

Polyisoprene-1,4-cis type

CAROM® — 2220

CARBON BLACK

Carbomet 50 (FEF)
Furnal R 300® (SRF 1)
Rebonex® I (ISAF)
Rebonex® IH (ISAF HS)
Rebonex® H (HAF)
Rebonex® HS (HAF HS)

PESTICIDES

Dichlorodiphenyl-trichloroethane, technical (for formulation of insecticides)
Hexachloro-cyclohexane, technical (for formulation of insecticides)
Fungicide based on ethylmercuric chloride (for treating seeds)
Herbicide based on 2,4-dichlorophenoxyacetic acid — sodium salt (for wood control)

ORGANO-PHOSPHORIC INSECTICIDES

GROWTH CONSTITUENTS IN ANIMAL DIETS

Choline chloride 70% aqueous solution

PHARMACEUTICAL RAW MATERIALS

Technical and pharmaceutical salicylic acid
Sodium salicylate
Benzoic acid
Sodium benzoate
Sodium acetate
Naphthenic acid

ORIGINAL PHARMACEUTICAL SPECIALITIES

Gerovital H_3®
Aslavital®
ETO
Folcisteinau®
Gastrofibran
Pelox®
Microtablets for antibiograms

CONDITIONED DRUGS

TECHNICAL — MEDICAL PRODUCTS

ORGANIC DYES AND PIGMENTS

INTERMEDIATES FOR DYES PRODUCTION

FLUORESCENT BLEACHING AGENTS

for paper and detergents industry

SYNTHETIC RESINS

VARNISHES, PAINTS, PRIMERS

PRINTING INKS

DILUENTS

for varnishes, paints and printing inks

INORGANIC PIGMENTS

PLASTICIZERS

SOAPS

Domestic soap
Toilet soap
Surgical soap
Deodorant soap

GRAINED DETERGENTS

Apollo
Perlan Alb
Perlan 15
Tim-tim

PERFUMERY PRODUCTS AND COSMETICS

Original cosmetics

Gerovital H_3® — face cream
Gerovital H_3® — milky cleanser
Gerovital H_3® — complexion tonic lotion
Gerovital H_3® — day moisturizing cream for dry complexion
Gerovital H_3® — day moisturizing cream for fat and normal complexion
Gerovital H_3® — night nourishing cream
Gerovital H_3® — sulphur shampoo
Gerovital H_3® — tar shampoo
Pell-Amar — complexion moisturizing emulsion
Pell-Amar — day moisturizing cream
Pell-Amar — night nourishing cream
Pell-Amar — emolient eye cream
Pell-Amar — shampoo
Pell-Amar — bath foam
Pell-Amar — capillary lotion
Pell-Amar — complexion tonic lotion

Other cosmetics

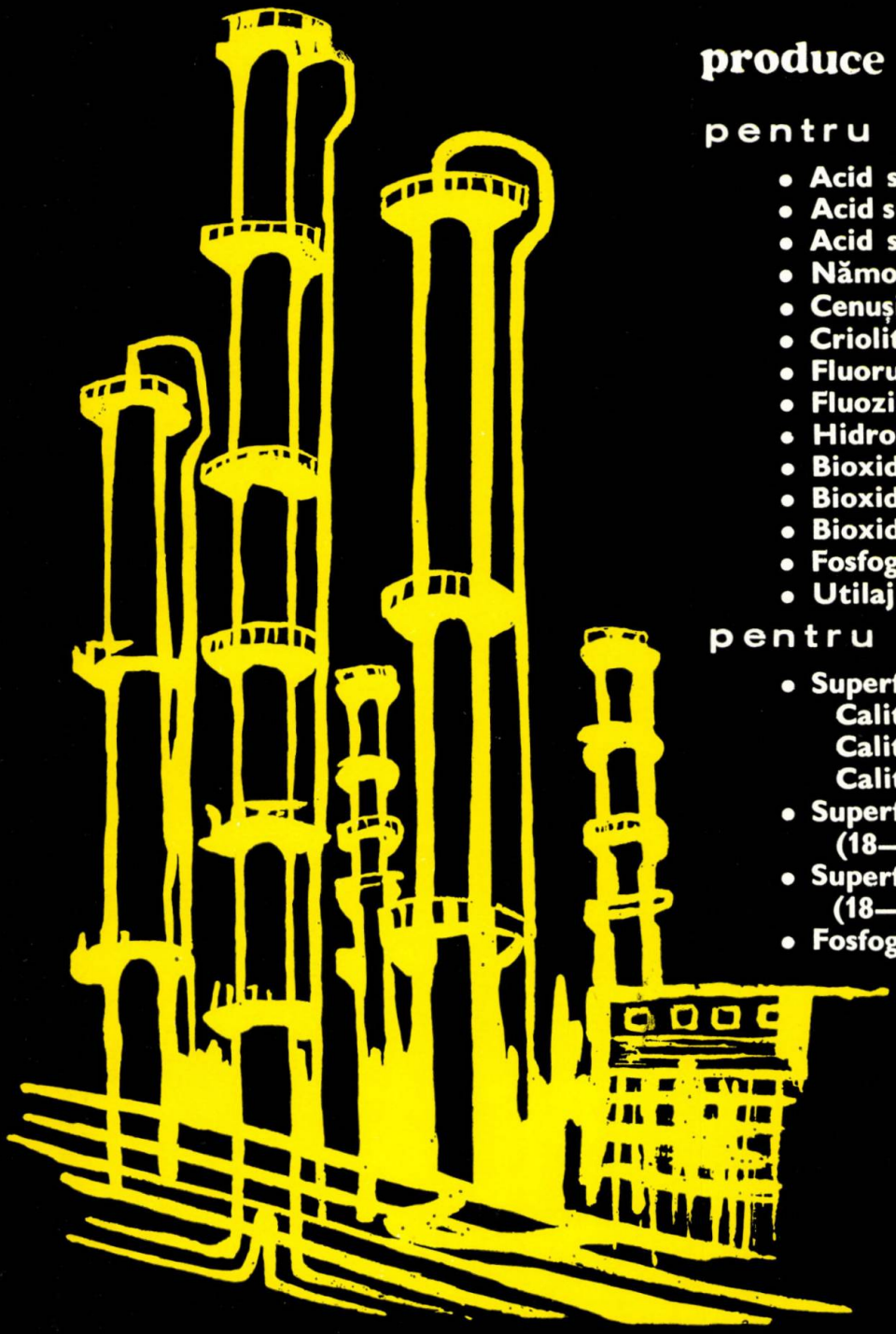
Lotions and emulsions
Face and hand creams
Powders
Make-ups
Shampoos
Decolorants and hair dyes

CHEMICAL REAGENTS

Chimimportexport

CHIMIMPORTEXPORT
BUCHAREST—ROMANIA
Specialized Foreign Trade Company
10, Republicii Bvd. • Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011185 • P.O.B.: 525

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE NĂVODARI



produce

pentru industrie

- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
- Acid sulfuric reactiv
- Nămol selenios
- Cenuși de pirită
- Criolită
- Fluorură de aluminiu
- Fluozirconat de potasiu tehnic
- Hidroxid de zirconiu tehnic
- Bioxid de zirconiu tehnic
- Bioxid de sulf lichid
- Bioxid de siliciu
- Fosfogips
- Utilaj chimic

pentru agricultură

- Superfosfat concentrat granulat
  Calitatea I (45% P_2O_5)
  Calitatea II (40% P_2O_5)
  Calitatea III (38% P_2O_5)
- Superfosfat simplu pulbere (18—20% P_2O_5)
- Superfosfat simplu granulat (18—20% P_2O_5)
- Fosfogips — amendament

C I Ch
NĂVODARI

Centrala industrială de îngrășăminte chimice—Craiova

ROMANIAN COSMETIC TOILET SOAPS

ıe toilet soaps made from superior raw materials compete with the highest quality soaps of the countries specialized in.

metic toilet soaps tested by the high medical staff are compatible with epidermis.

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
10, Republicii Bvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011185
P.O.B.: 525
Bucharest — ROMANIA

CHIMIMPORTEXPORT
BUCUREŞTI

The Romanian plastics processing industry

achieves through its specialized enterprises in Bucharest, Iaşi and Buzău, a wide range of products destined to industry, transports, agriculture and consumer goods.

1977 MAI 20

The processed plastics materials appreciated for their high quality are exported through

DANUBIANA

Specialized Foreign Trade Company
202 A, Spl. Independenței • Telephone: 49 50 10, 49 50 60 • Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ-R • P.O.B.: 3250 • Cables: DANAZ-R Bucharest — ROMANIA

E1446

revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

aprilie 1977
4
vol. 28 · pag. 313–416

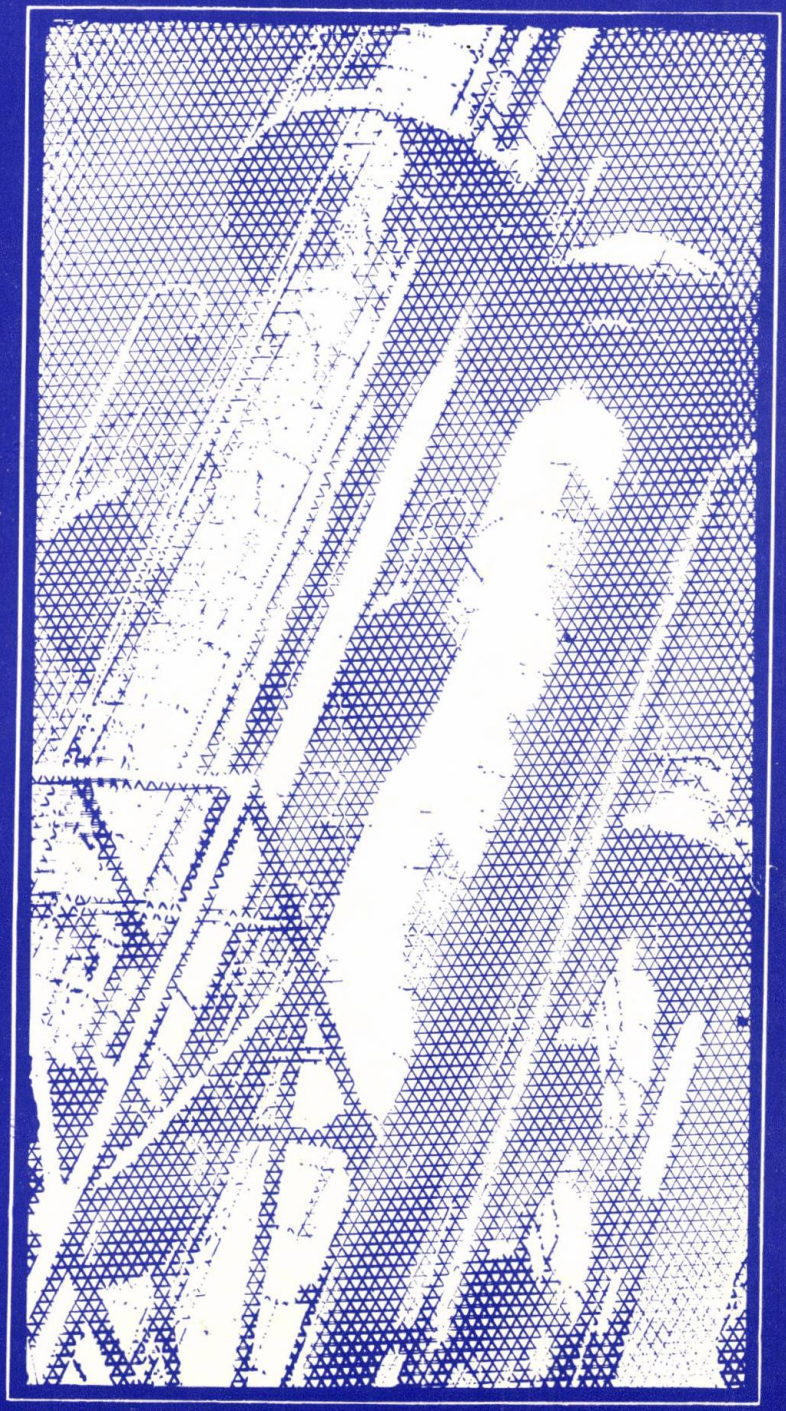
* INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE * BUCURESTI-ROMANIA *

THE ROMANIAN CHEMICAL INDUSTRY

Ranks tenth in the world in the output of chemicals

Has the highest industrial development rate (17 %)

Exports chemicals to over 100 countries



The Romanian chemical industry is appreciated world wide. Its foreign trade companies are:

CHIMIMPORTEXPORT PETROLEXPORT DANUBIANA

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

revista de chimie

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

aprilie 1977
4
vol. 28. pag. 313–408

* * *

Un eveniment de o deosebită însemnătate — Şedinţa comună a Comitetului Central al P.C.R., Marii Adunări Naţionale, Consiliului Suprem al Dezvoltării Economice şi Sociale şi activului central de partid şi de stat.
Cuvîntul tovarăşului Mihail Florescu

S. RAŞEEV şi B. OLTEANU
Izomerizarea catalitică a hidrocarburilor alchilaromatice C_8. II. Influenţa parametrilor tehnologici asupra izomerizării catalitice a xilenilor şi a interconversiei etilbenzen-xileni 319

I. DRIMUŞ, D. MORATH şi H. H. GLATT
Cinetica reacţiei anhidridei ftalice cu 2-etilhexanol 325

T. ONCESCU
Studiu asupra sistemului 8-hidroxichinolină–NaOH în metanol 330

E. PINCOVSCHI
Determinarea ecuaţiilor cinetice în cazul reacţiilor catalitice reversibile factorizabile 332

G. NIAC
Cinetica formală a reacţiilor chimice cu concentraţie variabilă de catalizator. I. Creşterea în timp a concentraţiei de catalizator 335

T. SEGĂRCEANU, M. VLĂDULESCU, T. VELEA şi A. CORNEA
Eliminarea plumbului şi a cuprului din soluţii clorhidrice cu cadmiu 340

F. DANEŞ şi S DANEŞ
Evaluarea compoziţiei eutonice în soluţii apoase a două săruri cu ion comun 345

ŞT. RITTER
Analiza comparativă a două metode de elaborare a bilanţurilor de masă pentru procesul global de carbonatare din tehnologia sodei 348

A. PAVEL, V. POPESCU, C. MĂRCULESCU şi I. OLTEANU
Tratamentul termic integral al aparaturii tehnologice chimice şi petrochimice agabaritice 353

M. CONSTANTINESCU
Dizolvarea anodică a ferocromului cu formare de bicromat. I. Determinări în curent continuu 357

O. RADOVICI, E. LUDOŞAN şi E. ROMAN
Coroziunea unor oţeluri şi a unor aliaje de aluminiu în soluţii amoniacale 362

V. NISTREANU şi D. TODOR
Studiul unor compuşi în stare solidă ai Be(II) cu reactivi azo-salicilici 366

C. MANOLIU şi B. TOMI
Dozarea litiului, cadmiului şi cuprului în aliaje de aluminiu prin spectrofotometrie de absorbţie atomică 370

N. MOŞESCU, G. KALMUŢCHI şi S. BADEA
Determinarea zincului prin absorbţie atomică din uleiuri minerale aditivate 373

I. HAIDUC şi V. MUNTEANU
Determinarea potenţiometrică a acizilor dialchilditiofosforici cu electrod-membrană din Ag_2S 375

E. HOPÎRTEAN, C. LITEANU şi F. KORMOS
Electrod-membrană lichid cromat-sensibil 378

SCURTE COMUNICĂRI

GR. POPA şi N. DUMITRESCU
Studiul spectrofotometric al sistemului ternar Cu^{2+}–1,10-fenantrolină – floxină. I 381

Perfecţionare profesională: Uscarea solidelor granulare în strat fluidizat 383 • Cronică 380 • Recenzie 329, 334, 372, 380, 382 • Noutăţi pe meridiane 390 • Din ţările socialiste 396 • Documentare 400 • Brevete 399

COPERTA: Combinatul de îngrăşăminte chimice, Tîrgu-Mureş. Vedere parţială.

CONTENTS

* * *

An Event of Outstanding Importance. Joint Meeting of the Central Committee ol RCP, of the Grand National Assembly, Supreme Council of Economic and Social Development and of the Central Party and State Active.
Speech of Comrade Mihail Florescu

S. RAŞEEV, B. OLTEANU

The Catalytic Isomerization of C_8 Alkylaromatic Hydrocarbons. II. The Influence of the Technological Parameters on the Catalytic Isomerization of Xylenes and of the Ethylbenzene-Xylenes Interconversion 319

I. DRIMUŞ, D. MORATH, H. H. GLATT

The Kinetic Reaction of Phtalic Anhydride with 2-Ethylhexanol 325

T. ONCESCU

Study on the 8-hidroxyquinoline—NaOH System in Methanol 330

E. PINCOVSCHI

The Determination of the Kinetic Equations in the Case of Factorizable Reversible Catalytic Reactions 332

G. NIAC

The Formal Kinetics of the Chemical Reactions with Variable Catalyst Concentration. I. The Increase with Time of Catalyst Concentration 335

T. SEGĂRCEANU, M. VLĂDULESCU, T. VELEA, A. CORNEA

The Elimination of Lead and Copper from Hydrochloric Solutions with Cadmium 340

F. DANEŞ, S. DANEŞ

An Evaluation of the Eutonic Composition in Aqueous Solutions of Two Salts with Common Ion 345

ST. RITTER

A Comparative Analysis of Two Methods for Working Out the Mass Balances for the Global Carbonatation Process in Soda Technology 348

A. PAVEL, V. POPESCU, C. MĂRCULESCU, I. OLTEANU

The Full Heat-Treatment of the Chemical and Petrochemical Out-of-Size Process Equipment 353

M. CONSTANTINESCU

The Anodic Dissolution of Ferrochromium with Bichromate Formation. I. Determinations in Continuous Current 357

O. RADOVICI, E. LUDOŞAN, E. ROMAN

The Corrosion of Some Steels and Aluminium Alloys in Ammoniacal Solutions 362

V. NISTREANU, D. TODOR

A Study of Some Compounds in Solid State of Be(II) with Azo-Salicylic-Reagents 366

C. MANOLIU, B. TOMI

The Determination of Lithium, Cadmium and Copper in Aluminium Alloys by Atomic Absorption Spectrophotometry 370

N. MOŞESCU, G. KALMUŢCHI, S. BADEA

Zinc Determination by Atomic Absorption from Admixed Mineral Oils 373

I. HAIDUC, V. MUNTEANU

The Potentiometric Determination of the Dialkyldithiophosphoric Acids with an Ag_2S Membrane-Electrode 375

E. HOPÎRTEAN, C. LITEANU, F. KORMOS

A Chromate-Sensitive Liquid Membrane-Electrode 378

BRIEF REPORTS

GR. POPA, N. DUMITRESCU

A Spectrophotometric Study of the Ternary System Cu^{2+}—1.10-Phenantroline—Floxine. I 381

Those interested in getting in touch with the authors are invited to address to: Revista de Chimie, Calea Plevnei, 139, Bucureşti, C.P. 2010, România

COVER: The Tîrgu-Mureş Chemical Fertilizer Combine. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Событие исключительной важности. Совместное заседание Центрального Комитета РКП, Великого Национального Собрания, Верховного Совета Экономического и Социального Развития, центрального актива партии и правительства.
Выступление товарища Михаила Флореску

С. РАШЕЕВ, Б. ОЛТЯНУ

Каталитическая изомеризация алкилароматических углеводородов C_8. II. Влияние технологических параметров на каталитическую изомеризацию ксилолов и на взаимную конверсию этилбензолксилолов 319

И. ДРИМУШ, Д. МОРАТ, Г. Х ГЛАТТ

Кинетика рекции фталевого ангидрида с 2-этилгексанолом 325

Т, ОНЧЕСКУ

Исследование системы 8-гидроксихинолина-NaOH в метаноле 330

Е. ПИНКОВСКИ

Определение кинетических уравнений в случае каталитических обратимых факторизационных реакций 332

Г. НИАК

Формальная кинетика химических реакций с изменяющейся концентрацией катализатора. I. Увеличение во времени концентрации катализатора 335

Т. СЕГЭРЧАНУ, М. ВЛЭДУЛЕСКУ, Т. ВЕЛЯ, А. КОРНЯ

Выделение свинца и меди из хлористоводородных растворов с кадмием 340

Ф. ДАНЕШ, С. ДАНЕШ

Эволюция эвтонической композиции в водных растворах двух солей с общим ионом 345

ШТ. РИТТЕР

Сравнительный анализ двух методов разработки массовых балансов для глобального процесса карбонизации в технологии производства соды 348

А. ПАВЕЛ, В. ПОПЕСКУ, К. МЭРКУЛЕСКУ, И. ОЛТЯНУ

Полная термообработка технологической химической и нефтехимической аппаратуры с превышением габарита 353

М. КОНСТАНТИНЕСКУ

Анодное растворение феррохрома с образованием бихромата. I. Определение в постоянном токе 357

О. РАДОВИЧ, Е. ЛУДОШАН, Е. РОМАН

Коррозия некоторых сталей и сплавов алюминия в аммиачных растворах 362

В. НИСТРЯНУ, Д. ТОДОР

Изучение некоторых составляющих Be (II) в твердом состоянии с помощью азосалициловых реактивов 366

К. МАНОЛИУ, Б. ТОМИ

Дозировка лития, кадмия и меди в сплавах алюминия путем спектрофотометрии атомного поглощения 370

Н. МОШЕСКУ, Г. КАЛМУЦКИ, С. БАДЯ

Определение цинка путем атомного поглощения из минеральных смазочных масел с присадкой 373

И. ХАЙДУК, В. МУНТЯНУ

Потенциометрическое определение диалкилдитиофосфоровых кислот с помощью электрода-мембраны из Ag_2S 375

Е. ХОПЫРТЯН, К. ЛИТЯНУ, Ф. КОРМОС

Жидкий хромат-чувствительный электрод-мембрана 378

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ГР. ПОПА, Н. ДУМИТРЕСКУ

Спектрофотометрическое изучение трехкомпонентной системы C^{2+}—1,10-фенантролин-флоксина. I 381

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, 139, Bucureşti, C.P. 2010, România

ОБЛОЖКА: Комбинат химических удобрений в Тыргу-Муреше. Деталь

INHALT

* * *

Ein Ereignis von besonderer Bedeutung. Gemeinsame Sitzung des Zentralkomitees der RKP, der Grossen Nationalversammlung, des Obersten Rats der Ökonomischen und sozialen Entwicklung und des zentralen Partei- und Staatsaktivs.
Diskussionsbeitrag des Genossen Mihail Florescu

S. RAŞEEV, B. OLTEANU

Katalytische Isomerisierung der C_8-alkylaromatischen Kohlenwasserstoffe. II. Einfluss der technologischen Parameter auf die katalytische Isomerisierung der Xylene und der Zwischenkonversion der Äthylbenzen-Xylene 319

I. DRIMUŞ, D. MORATH, H. H. GLATT

Kinetik der Reaktion des Phthalanhydrids mit 2-Äthylhexanol 325

T. ONESCU

Untersuchung des Systems 8-Hydroxychinolin – NaOH in Methanol 330

E. PINCOVSCHI

Etmittlung der kinetischen Gleichungen im Falle katalytischer umkehrbarer faktorisabler Reaktionen 332

G. NIAC

Formale Kinetik der chemischen Reaktionen mit veränderlichen Katalysatorenkonzentration. I. Zeitliche Steigung der Katalysatorenkonzentration 335

T. SEGĂRCEANU, M. VLĂDULESCU, T. VELEA, A. CORNEA

Ausscheidung des Bleis und des Kupfers aus salzsäuren Lösungen mit Kadmium 340

F. DANEŞ, S. DANEŞ

Bewertung der eutonischen Zusammensetzung in wässrigen Doppelsalz- Lösungen mit gemeinsamen Ion 345

ST. RITTER

Vergleichsanalyse von zwei Aufstellungsmethoden der Massenbilanzen für den Gesamtprozess der Kohlenaufnahme in der Sodaherstellung 348

A. PAVEL, V. POPESCU, C. MĂRCULESCU, I. OLTEANU

Thermische Vollbehandlung sperriger chemischer und petrochemischer technologischer Apparatur 353

M. CONSTANTINESCU

Anodische Auflösung des Ferrochroms mit Bichromatbildung. I. Bestimmungen im Gleichstrom 357

O. RADOVICI, E. LUDOŞAN, E. ROMAN

Korrosion einiger Stähle und einiger Aluminiumlegierungen in Ammoniaklösungen 362

V. NISTREANU, D. TODOR

Untersuchung einiger Be(II)-Verbindungen in festem Zustand mit Azosalizil-Reaktiven 366

C. MANOLIU, B. TOMI

Bestimmung des Lithiums, Kadmiums und Kupfers in Aluminiumlegierungen durch atomare Absorbtionsspektrophotometrie 370

N. MOŞESCU, G. KALMUŢCHI, S. BADEA

Bestimmung des Zinks in mineralischen Zusatzölen durch atomare Adsorbtion 373

I. HAIDUC, V. MUNTEANU

Potentiometrische Bestimmung der Dialkyldithiofosforsäuren mit Membran-Elektrode aus Ag_2S 375

E. HOPÎRTEAN, C. LITEANU, F. KORMOS

Flüssiger chromatempfindlichen Membran-Elektrode 378

KURZNACHRICHTEN

GR. POPA, N. DUMITRESCU

Spektrophotometrische Untersuchung des ternären Systems Cu^{2+}–1,10-Phenantrolin – Floxin. I 381

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei, 139, Bucureşti, C.P. 2010, România

TITTELBLATT: Düngemittelkombinat, Tîrgu-Mureş. Teilansicht

SOMMAIRE

* * *

Un événement d'une importance particulière. La séance commune du Comité Central du PCR, de la Grande Assemblée Nationale, du Conseil Suprême du Développement Economique et Social et de l'actif central du parti et de l'Etat.
Allocution du Camarade Mihail Florescu

S. RAŞEEV, B. OLTEANU

L'isomèrisation catalytique des hydrocarbures alkylaromatiques C_8. II. L'influence des paramètres technologiques sur l'isomérisation catalytique des xylènes et de l'interconversion éthylbenzène-Xylènes 319

I. DRIMUŞ, D. MORATH, H. H. GLATT

La cinétique de la réaction de l'anhydride phtalique avec le 2-éthylhexanol 325

T. ONCESCU

Étude sur le système 8-hydroxyquinoléine – NaOH en méthanol 330

E. PINCOVSCHI

La détermination des équations cinétiques dans le cas des réactions catalytiques réversibles factorisables 332

G. NIAC

La cinétique formelle des réactions chimiques à concentration variable de catalyseur. I. Augmentation dans le temps de la concentration de catalyseur 335

T. SEGĂRCEANU, M. VLĂDULESCU, T. VELEA, A. CORNEA

Elimination du plomb et du cuivre des solutions chlorhydriques avec du cadmium 340

F. DANEŞ, S. DANEŞ

Evaluation de la composition eutonique en solutions aqueuses de deux sels avec un ion commun 345

ST. RITTER

L'analyse comparative de deux méthodes d'élaboration des bilans de masse pour le processus global de carbonatation dans la technologie de la soude 348

A. PAVEL, V. POPESCU, C. MĂRCULESCU, I. OLTEANU

Traitement thermique intégral de l'équipement tehnologique chimique et pétrochimique agabaritique 353

M. CONSTANTINESCU

La dissolution anodique du ferrochrome avec formation de bichromate. I. Les déterminations en courant continu 357

O. RADOVICI, E. LUDOŞAN, E. ROMAN

La corrosion de certains aciers et alliages d'aluminium dans des solutions ammoniacales 362

V. NISTREANU, D. TODOR

Etude de certains composants à l'état solide du Be(II) avec des réactifs azo-salicyliques 366

C. MANOLIU, B. TOMI

Le dosage du lithium, du cadmium et du cuivre dans des alliages d'aluminium par spectrophotométrie d'absorption atomique 370

N. MOŞESCU, G. KALMUŢCHI, S. BADEA

Détermination du zinc par absorption atomique des huiles minérales additivées 373

I. HAIDUC, V. MUNTEANU

La détermination potentiométrique des acides dialkyldithiophosphoriques avec électrode-membrane en Ag_2S 375

E. HOPÎRTEAN, C. LITEANU, F. KORMOS

Electrode-membrane liquide sensible au chromate 378

BREVES COMMUNICATIONS

GR. POPA, N. DUMITRESCU

Etude spectrophotométriques du système ternaire Cu^{2+}–1,10-phénantroline – floxine. I 381

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010, România

LA COUVERTURE: Le Combinat d'Engrais Chimiques de Tîrgu-Mureş. Vue partiele

Un eveniment de o deosebită însemnătate—

Ședința comună a Comitetului Central al P.C.R., Marii Adunări Naționale, Consiliului Suprem al Dezvoltării Economice și Sociale și activului central de partid și de stat

« În mod deosebit, de la această înaltă tribună, se cuvine relevată încă o dată forța și energia revoluționară a clasei noastre muncitoare, clasa conducătoare a societății, spiritul de abnegație și capacitatea creatoare dovedite atît în lupta pentru apărarea avuției socialiste, pentru refacerea economiei afectate de cutremur, pentru reluarea cursului normal al producției bunurilor materiale — baza progresului societății noastre, a bunăstării poporului —, cît și în acțiunea generală la care a participat în orele de după program, pentru normalizarea întregii vieți publice. Se poate spune că clasa noastră muncitoare a demonstrat și în aceste împrejurări că își îndeplinește în cele mai bune condițiuni și își va îndeplini întotdeauna rolul său de clasă conducătoare a întregii națiuni pe calea socialismului, a asigurării independenței și suveranității țării ».

NICOLAE CEAUȘESCU

Moment de covîrșitoare importanță în viața politică a țării, sesiunea comună a organelor superioare de partid și de stat desfășurată în zilele de 28—29 martie a.c. a prilejuit dezbaterea largă și aprofundată — pe baza Expunerii prezentate de tovarășul Nicolae Ceaușescu — a principalelor probleme cu care țara este confruntată astăzi ca urmare a efectelor cutremurului catastrofal din 4 martie, a jalonat direcțiile principale ale activității noastre de viitor pentru înfăptuirea neabătută a măsurilor stabilite de Congresul al XI-lea al P.C.R. privind făurirea societății socialiste multilateral dezvoltată, înaintarea României spre comunism, ridicarea bunăstării și fericirii întregului popor.

Document de o excepțională valoare teoretică și practică, Expunerea tovarășului Nicolae Ceaușescu a analizat cu profunzime și capacitatea de sinteză proprii secretarului general al partidului, situația creată după seism, și în același timp, ca o concluzie firească preocupările noastre de continuitate, subliniate încă din primele zile după catastrofă, sarcinile ce ne stau în față în toate domeniile activității economice, sociale și politice a țării.

Evidențiind grelele pierderi suferite de popor, constînd în numeroase victime omenești și imense pagube aduse economiei naționale și populației, evaluate la circa 10 miliarde lei, Expunerea a subliniat capacitatea partidului de a adopta măsurile cele mai indicate în vederea salvării supraviețuitorilor, a limitării efectelor dezastrului, înlăturării consecințelor acestuia și normalizării vieții în toate localitățile afectate.

Victoria obținută în lupta cu stihia oarbă a naturii a dezvăluit noi fațete ale umanismului socialist propriu orînduirii noastre, a prilejuit o nouă și puternică afirmare a trăiniciei bazei materiale a socialismului, a forței și vitalității întregii noastre societăți.

Expunerea a analizat totodată, cu consecvența și dîrzenia comunistă ce caracterizează întreaga activitate a tovarășului Nicolae Ceaușescu, sarcinile de viitor ale economiei naționale în vederea înlăturării efectelor seismului și dezvoltării mai rapide a țării, prin creșterea suplimentară — în pofida grelei încercări la care am fost supuși — atît a producției, cît și a bunăstării maselor.

Prefigurînd viitoarea dezvoltare a României, înfățișîndu-ne imaginea unei Capitale profund înnoită, a unor orașe ce se vor ridica trainice, tovarășul Nicolae Ceaușescu a prezentat principalele prevederi ale programului de măsuri cu privire la ridicarea nivelului de trai al oamenilor muncii pentru întregul cincinal, care prevede o sporire a fondului de retribuție cu 10 miliarde lei. Este profund grăitor faptul că în momente atît de grele, la mai puțin de o lună după cutremurul ce a lăsat urme atît de adînci, economia românească găsește posibilitatea unei creșteri a retribuției reale în anii acestui cincinal cu cel puțin 30% față de 18—20% cît era prevăzut în Directivele Congresului al XI-lea.

Este evident că toate aceste măsuri, urmare a accelerării mersului înainte al economiei, impun un susținut efort colectiv, angajarea plenară a tuturor membrilor societății noastre, organizarea superioară a muncii, mobilizarea resurselor existente în toate ramurile și întreprinderile, valorificarea maximă a potențialului economic în scopul realizării și depășirii tuturor indicatorilor de plan.

Cum e și firesc, interdependența strînsă între politica internă și externă a țării noastre și-a găsit o nouă și strălucită confirmare în analiza profundă, multilaterală făcută în Expunere situației internaționale actuale. Au fost subliniate din nou, cu putere, trăsătura fundamentală a politicii externe a partidului și statului — promovarea unei politici de pace, de colaborare internațională, de destindere și înțelegere între toate statele pe baza binecunoscutelor principii ce guvernează relațiile și politica internațională a României.

În cadrul acestei politici țara noastră acordă o atenție deosebită lărgirii schimburilor economice și cooperării în producție, participării active la diviziunea internațională a muncii, ca o latură inseparabilă a procesului de dezvoltare a fiecărei națiuni. Deosebit de elocvent în acest sens este faptul că în momentul de față România întreține relații economice cu peste 140 de state și că în ultimii ani a realizat o extindere simțitoare a schimburilor economice, a încheiat noi acorduri de colaborare economică. Dezvoltarea pe mai departe a schimburilor economice presupune eliminarea oricăror bariere, a oricărei izolări artificiale în calea colaborării.

Totodată România militează cu fermitate pentru lichidarea subdezvoltării și instaurarea unei noi ordini economice internaționale care să asigure o colaborare economică eficientă, dreptul fiecărui popor de a fi stăpîn pe bogățiile naturale și pe destinele sale.

★

În dezbaterile ce au urmat Expunerii, numeroși vorbitori au subliniat valoarea excepțională a documentului prezentat de secretarul general al partidului precum și eforturile depuse de întregul popor pentru înlăturarea efectelor cutremurului.

Cuvîntul tovarășului Mihail Florescu ministrul industriei chimice

Expunerea tovarășului secretar general al P.C.R., Nicolae Ceaușescu, atotcuprinzătoare și plină de valoroase învățăminte, reflectă modul magistral în care clasa noastră muncitoare, întregul popor, partidul nostru au știut să înfrunte consecințele declanșării spontane a forțelor naturii, să înlăture printr-o muncă eroică consecințele cataclismului, să asigure în continuare mersul înainte al înfăptuirii programului de realizare a societății socialiste multilateral dezvoltate în țara noastră.

Puternicul cutremur din martie a provocat pagube însemnate și în industria chimică. În 35 de mari uzine ale ministerului, practic, în toate marile platforme chimice și petrochimice, activitatea de producție a fost complet întreruptă. Cel mai mult au avut de suferit rafinăriile și uzinele petrochimice, combinatele de îngrășăminte și întreprinderile de anvelope, care se găsesc în zona cu cel mai mare efect seismic.

Dacă totuși în industria chimică nu au fost înregistrate incendii de proporții, explozii sau distrugeri mari de utilaje grele și instalații complexe acest fapt se datorește modului exemplar în care au acționat lucrătorii aflați în schimbul de noapte. Au acționat spontan, cu competență și toată energia, cu sînge rece și fără nici o panică, într-o situație deosebit de periculoasă, provocată de întreruperea simultană a alimentării cu energie, apă, abur și a circulației produselor. S-au manevrat instalațiile astfel încît să se evite efecte catastrofale. A fost cel mai dur examen prin care au trecut vreodată lucrătorii din industria chimică.

Toate cadrele de răspundere, muncitorii, maiștrii și inginerii din toate schimburile au venit imediat în uzine și au contribuit la efectuarea operațiilor necesare scoaterii instalațiilor de sub orice pericol, trecîndu-se chiar la repunerea în funcțiune a instalațiilor și uzinelor care n-au suferit avarii, imediat ce a reapărut curentul electric din sistemul național.

În zilele care au urmat, întregul personal din industria chimică a fost prezent în toate schimburile, acolo unde a fost necesar să se acționeze rapid, scurtînd foarte mult termenele de punere în funcțiune a instalațiilor. Aceasta a permis ca la cîteva ore după declanșarea cutremurului unele mari platforme chimice, cum sînt cele de la Borzești, Săvinești și Iași, să fie repuse în funcțiune. A urmat o muncă plină de abnegație, care a permis ca în puține zile toate uzinele să-și reia activitatea normală. Este de remarcat că marile platforme chimice de la Brazi, Craiova, Turnu-Măgurele, Pitești și Vîlcea au fost puse complet în funcțiune într-un interval de 3 la 5 zile, iar la 15 martie toate uzinele chimice lucrau, nu mai erau de pus în funcțiune decît patru instalații, din multitudinea instalațiilor care au suferit în urma cutremurului.

O contribuție deosebită în obținerea acestor rezultate au avut-o vizitele de lucru efectuate de tovarășul secretar general Nicolae Ceaușescu în unitățile din industria chimică care au suferit cele mai mari avarii. Pe fiecare șantier în parte s-au dat indicații, s-au stabilit soluții practice, operative, s-a discutat cu muncitorii și specialiștii, îmbărbătîndu-i în munca lor aspră și periculoasă, ceea ce a constituit pentru colectivele noastre un adevărat catalizator al mobilizării eforturilor de repornire a instalațiilor.

Un prim bilanț arată că pierderile suferite în producție se ridică la peste 800 milioane lei, iar daunele produse în urma distrugerilor și avariilor de clădiri, instalații și utilaje la peste 300 milioane lei.

În perioada care a urmat după cutremur s-au organizat, din inițiativa oamenilor muncii din uzine, zile-record de producție, s-a muncit cu abnegație, cu o dîrzenie rar întîlnită — părea o replică față de forțele naturii inițial de nestăpînit —, ceea ce a permis ca acum, la sfîrșitul lunii martie, mare parte din producția pierdută să fie recuperată. Subliniez faptul că 90% din producția pierdută în prelucrarea țițeiului în instalațiile din rafinării a fost recuperată chiar în luna martie, asigurînd în întregime obligațiile față de beneficiari.

Toate uzinele chimice au recăpătat treptat, în această lună, aspectul lor normal, expediindu-se peste

tot, în țară și la export, produsele atît de importante pentru activitatea economică.

Tovarăși,

Preocupările noastre s-au îndreptat, de asemenea, chiar în aceste împrejurări dificile, spre asigurarea în continuare a tuturor condițiilor pentru realizarea planului pe anul 1977, a ritmului stabilit de creștere a producției cu circa 13% în acest an, față de 1976. De asemenea, s-au întreprins măsuri energice pentru intensificarea lucrărilor de investiții, care trebuie să asigure realizarea sarcinilor stabilite pentru întregul cincinal, ceea ce înseamnă în industria chimică mai mult decît dublarea producției în 1980, față de anul de referință 1975. Un exemplu de înalt spirit de răspundere al lucrătorilor din industria chimică este faptul că, chiar în condițiile tragice ale lunii martie, s-au pus în funcțiune 12 noi capacități de producție. S-a intensificat ritmul de elaborare a documentațiilor, de asigurare a utilajelor necesare acestui vast program de lucrări, precum și a mijloacelor materiale și tehnice necesare realizării investițiilor. Au continuat cu aceeași intensitate preocupările colectivelor noastre pentru realizarea marilor sarcini stabilite la Plenara C.C. al P.C.R. din toamnă, cu privire la reducerea consumurilor specifice de materii prime și materiale, de combustibil și energetice, reducerea costurilor materiale de producție, precum și realizarea măsurilor pentru creșterea productivității muncii. Sînt astfel asigurate condițiile ca sarcinile mari stabilite pentru anul 1977 și întregul cincinal să fie pe deplin înfăptuite.

Tovarăși,

În expunerea tovarășului secretar general al P.C.R., Nicolae Ceaușescu, cu privire la relațiile internaționale și politica externă a României se subliniază importanța cooperării economice în cadrul lărgirii legăturilor reciproc avantajoase între toate țările, mari sau mici, dezvoltate sau slab dezvoltate.

Industria chimică joacă un rol de seamă în domeniul cooperării internaționale a țării noastre. Un loc important în relațiile economice de cooperare în producție îl ocupă țările socialiste. Așa cum sublinia tovarășul Nicolae Ceaușescu, relațiile dintre țara noastră și Uniunea Sovietică au cunoscut și cunosc o dezvoltare ascendentă pe multiple planuri. În domeniul colaborării economice și tehnico-științifice s-au obținut însemnate realizări, ceea ce creează garanția obținerii de noi succese în viitor.

Vizitele tovarășului Leonid Ilici Brejnev în țara noastră și a tovarășului Nicolae Ceaușescu în U.R.S.S. au constituit momente de excepțională însemnătate pentru întărirea și mai puternică a prieteniei dintre popoarele noastre.

În înfăptuirea programului de cooperare în cadrul CAER, industria chimică a încheiat un număr important de contracte de lungă durată și convenții de specializare. Sînt în derulare 37 de convenții de cooperare economică și specializare în producție, iar alte 15 sînt în tratative avansate.

Activitatea de cooperare cu țările în curs de dezvoltare s-a amplificat, accentul punîndu-se în aceste țări, în special, pe construirea de rafinării și uzine de îngrășăminte, pe realizarea unor capacități noi de producție, pe dezvoltarea și modernizarea celor existente, pe valorificarea superioară a resurselor naturale, asigurîndu-se în același timp economia noastră națională cu surse de aprovizionare cu materii prime pe perioade îndelungate.

Amplificarea și diversificarea continuă a acțiunilor de cooperare cu țările în curs de dezvoltare atrage după sine o creștere importantă a volumului de asistență tehnică în străinătate, care numai pentru ministerul nostru se materializează prin trimiterea în acest an a 700 de specialiști de înaltă calificare număr ce va fi în continuă creștere.

Cu țările cu o economie dezvoltată există în derulare un număr de 12 acțiuni de cooperare în producție și livrări de instalații cu plata în produse chimice, iar în faza de tratare și finalizare, alte numeroase acțiuni. Cu aceste țări se urmărește valorificarea superioară a resurselor noastre naturale, obținerea unor tehnologii cu o înaltă eficiență economică, diversificarea și îmbunătățirea calității produselor, creșterea într-o măsură importantă a exportului de produse românești și reducerea în același timp a importului.

Vom acorda întreaga atenție realizării programului de cooperare economică internațională stabilit pentru Ministerul Industriei Chimice.

Tovarăși,

Avînd deplina încredere în forțele de care dispunem și înaltul sprijin de care se bucură industria chimică din partea conducerii partidului — personal din partea tovarășului secretar general Nicolae Ceaușescu —, încredințez Plenara C.C. al P.C.R., Marea Adunare Națională, și Consiliul Suprem al Dezvoltării Economice și Sociale că vom acționa cu hotărîre pentru recuperarea cît mai grabnică a tuturor pagubelor provocate de cutremur, pentru îndeplinirea exemplară a sarcinilor curente și de perspectivă, astfel încît planul de dezvoltare a industriei chimice stabilit pentru 1977 și cincinalul în curs să fie realizat în întregime.

SERGIU RAȘEEV
BUJOR OLTEANU

Izomerizarea catalitică a hidrocarburilor alchilaromatice C_8.

II. Influența parametrilor tehnologici asupra izomerizării catalitice a xilenilor și a interconversiei etilbenzen-xileni. *

D.Ç. 66.095.2

The choice of the technological parameters has an outstanding importance for obtaining high conversions and selectivities. The paper presents the experimental results obtained at the separated isomerization of each C_8 alkyl-aromatic component under different temperature, pressure and contact time conditions. As a function of the feeding composition, these have been established the conditions under which an isomerised whose composition is close to that corresponding to the thermodynamic equilibrium is obtained and the C_8 aromatic hydrocarbon losses are minimum.

Realizarea unor conversii și selectivități ridicate pentru izomerizarea catalitică a amestecurilor tehnice de xileni necesită, în afară de utilizarea unor catalizatori cu activitate ridicată, și un control precis al variabilelor procesului.

Pentru optimizarea funcționării instalațiilor industriale care folosesc catalizatori cu platină pe suport de alumosilice, au fost efectuate cercetări în instalația experimentală descrisă în articolul anterior [10].

Influența parametrilor tehnologici a fost studiată folosind hidrocarburi aromatice de înaltă puritate [10], care au permis să se verifice atît izomerizarea *o* și *m*-xilenului în *p*-xilen, cît și comportarea *p*-xilenului și a etilbenzenului în condițiile de desfășurare a reacțiilor care însoțesc reacția principală.

În cadrul experiențelor efectuate a fost urmărită influența următorilor parametri de lucru: temperatură, timp de contact — exprimat prin viteza gravimetrică a hidrocarburii — și presiune. Raportul molar hidrogen-xileni a fost menținut în domeniul valorilor uzuale din instalațiile industriale.

Izomerizarea *o*-, *m*- și *p*-xilenului

Din examinarea datelor experimentale, prezentate în figurile 1—3, rezultă următoarele:

Creșterea temperaturii (fig. 1) duce la creșterea vitezei de izomerizare a xilenilor. Conținutul de etilbenzen în izomerizat scade cu creșterea temperaturii de izomerizare. Temperaturile sub 430°C favorizează izomerizarea xilenilor în etilbenzen, fără a atinge compoziția de echilibru. În același timp, la temperaturi cuprinse între 390 și 430°C, crește viteza reacțiilor de hidrogenare cu conservarea ciclului, urmate de descompunere, scăzînd sensibil selectivitatea procesului. Temperaturile mai mari de 470°C favorizează reacțiile de disproporționare, hidrodezalchilare și hidrocracare.

În cazul vitezelor gravimetrice de 1 h^{-1}, conversii mari și selectivități ridicate se obțin în domeniul temperaturilor de 440—465°C (fig. 2). Depășirea acestei limite apare neeconomică în cazul în care se urmărește un randament maxim de xileni, comparativ cu alte hidrocarburi aromatice (C_7 și C_9).

În condițiile de lucru studiate ($\pi = 12$ at; WHSV = 1, raport molar constant) în întregul interval de temperaturi (390—520°C) xilenii izomerizează la echilibru.

Limita superioară de temperatură este determinată de intensificarea reacțiilor de disproporționare, hidrodezalchilare și hidrocracare. Limita inferioară este impusă de echilibrul ce există între hidrocarburile cicloparafinice și aromatice (fig. 1), temperaturile mai mici de 430°C favorizînd reacțiile secundare de hidrogenare cu scăderea selectivității pentru reacția de izomerizare a xilenilor.

În condițiile de funcționare din instalațiile industriale, reducerea în timp a activității catalizatorului se impune a fi compensată printr-o mărire a temperaturii și un control riguros asupra timpului de contact, astfel încît creșterea temperaturii și modificarea timpului efectiv de contact să limiteze reacțiile secundare ce produc pierderi importante de xileni.

— Creșterea timpilor de contact (fig. 2) — în condițiile de lucru studiate ($\pi = 12$ at; $t = 470$°C, raport molar constant) — duce la creșterea conversiei totale și la reducerea selectivității. La viteze gravimetrice mai mici de 3, conversia în xileni scade datorită intensificării reacțiilor secundare de disproporționare, hidrodezalchilare, hidrocracare, cît și a reacțiilor de izomerizare a xilenilor în etilbenzen.

Conversia *o*- și *p* -xilenului în *m* -xilen se realizează cu viteza cea mai mare. La viteze gravimetrice de 30 h^{-1} se obțin în izomerizat circa 25 % gr *m* -xilen, în timp ce cantitățile de *p*-xilen și, respectiv, *o*-xilen sînt mult mai mici.

Din datele obținute rezultă că *o*-, *m*- și *p* -xilenul izomerizează la echilibru la viteze gravimetrice mai mici de 5 h^{-1}. Vitezele gravimetrice cuprinse între 2 — 3 h^{-1} sînt preferabile pentru obținerea unor randamente mari în xileni, la o compoziție corespunzătoare echilibrului termodinamic și cu pierderi minime de izomeri alchilaromatici C_8

Rearanjarea grupelor metilice ale xilenilor se realizează cu viteze mult mai mari decît formarea

* Nota I a apărut în Rev. Chim. **28**, nr. 2, 1977, p. 111.

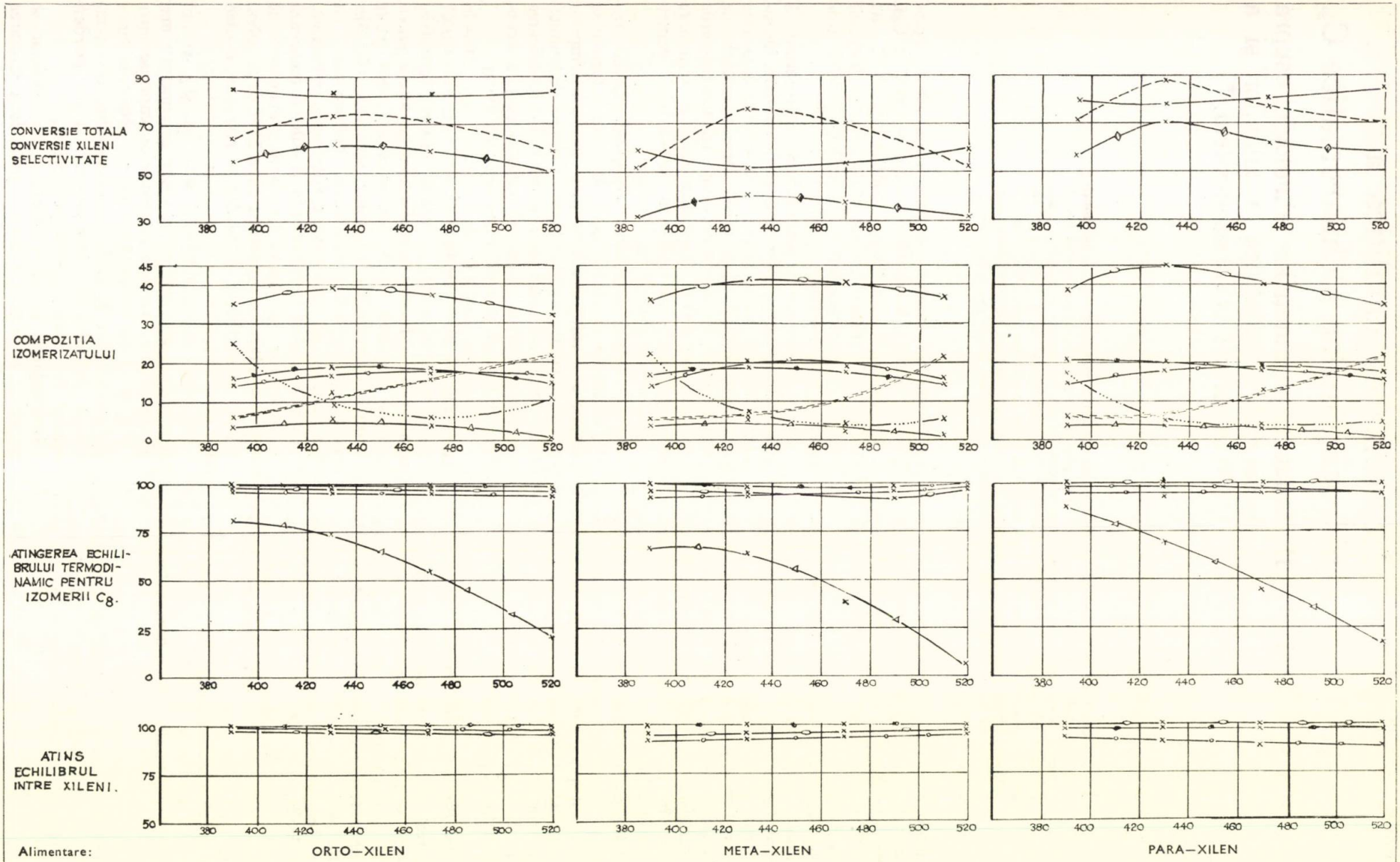


Fig. 1. Influenţa variaţiei temperaturii (π = 12 at. WHSV = 1, $H_2 : H_c$ = constant, catalizator = platină alumosilice):
—○—○— *o*-xilen; —○—○—*m*-xilen; —●—●— *p*-xilen; —Δ—Δ— etilbenzen; —···—··· hidrocarburi uşoare (gaze, P + N); = = produse de disproporţionare; ——— conversie totală; — — — — selectivitate; —▲—▲— conversie în xileni.

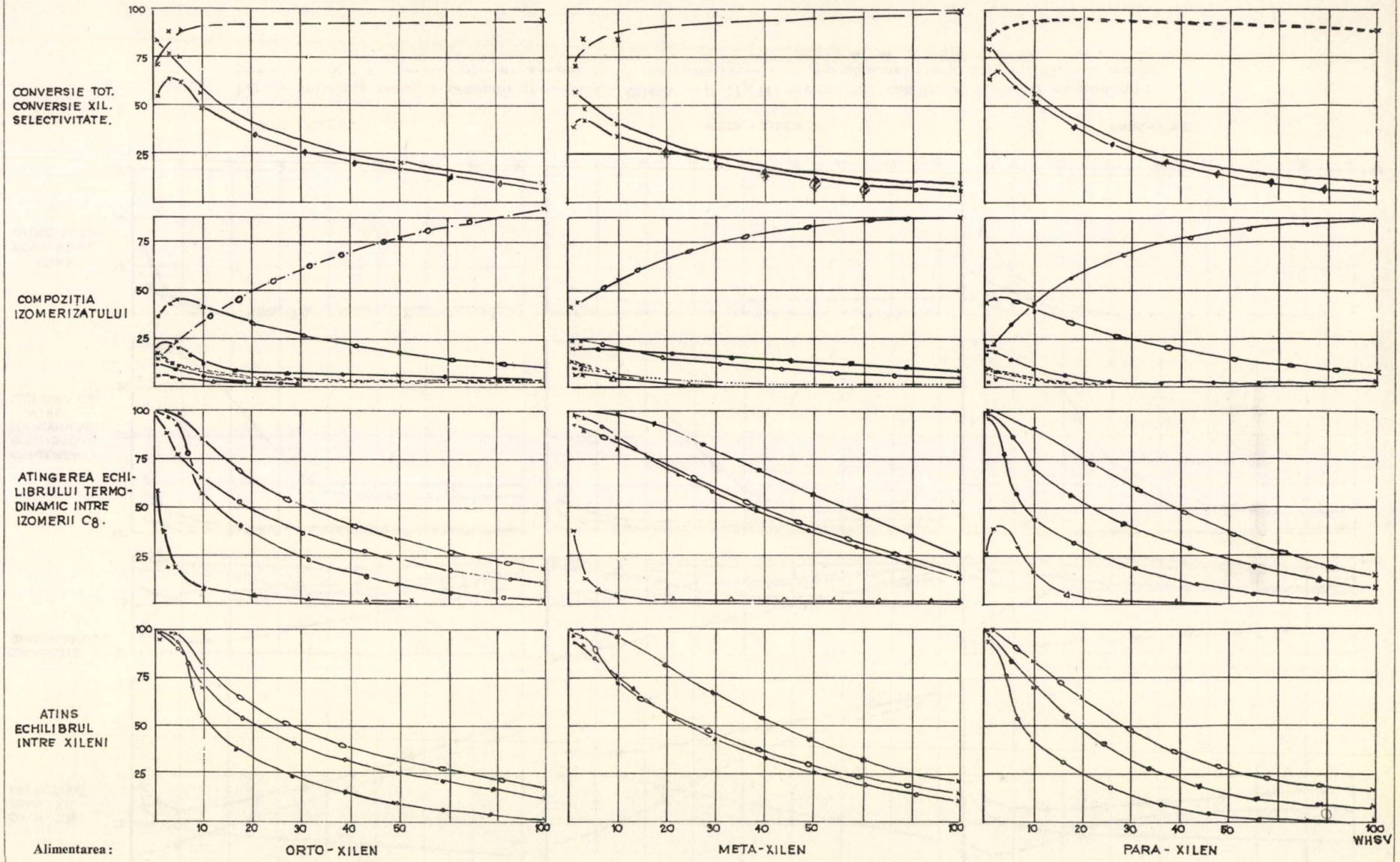


Fig. 2. Influența variației vitezei gravimetrice (t = 470°C, π = 12 at., H_2:H_c = constant, catalizator = platină alumosilice):

—o—o— *o*-xilen; —○—○— *m*-xilen; —●—● — *p*-xilen; —Δ—Δ— etilbenzen; —···—··· hidrocarburi ușoare (gaze, P + N); = = produse de disproporționare; — — — conversie totală; — — — — — selectivitate; —▲—▲— conversie în xileni.

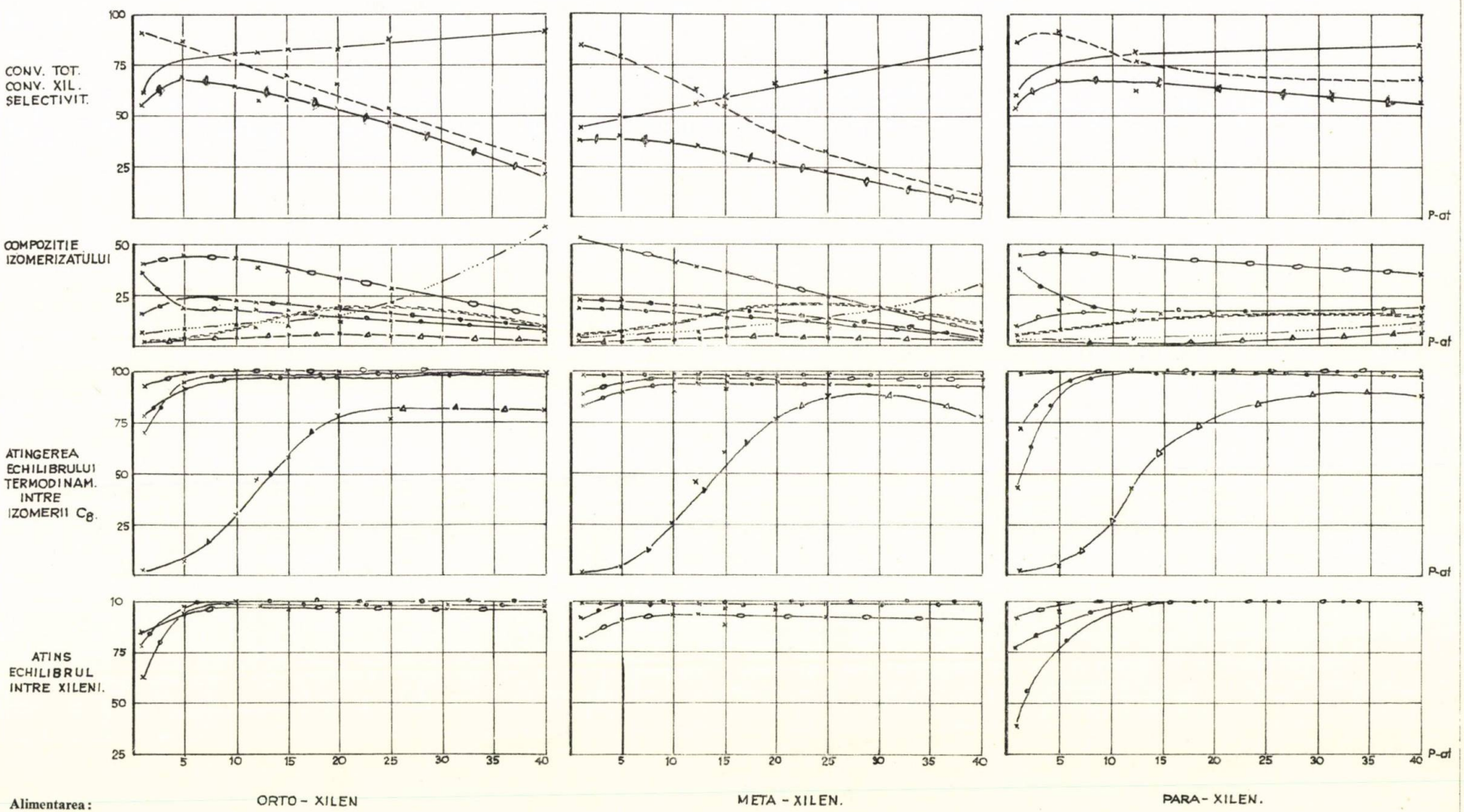


Fig. 3. Influenţa variaţiei presiunii (t = 470°C. WHSV = 1, H_2: H_c = constant, catalizator = platină alumosilice) :
—o—o— *o*-xilen; — o — o — *m*-xilen; —●—●— *p*-xilen; —Δ—Δ— etilbenzen; —·—·—·— hidrocarburi uşoare (gaze, P + N); = = produse de disproporţionare; ——— conversie totală; — — — — — selectivitate; —▲—▲— conversie în xileni.

Tabelul 1

IZOMERIZAREA CATALITICĂ A ETILBENZENULUI CATALIZATOR PLATINA PE SUPORT ALUMOSILICE

$d_g = 0{,}56$ mm $\quad G_{cat} = 30{,}00$ g $\quad D_T = 22$ mm.
WHSV = 1,1 $\quad H_2 : EB =$ constant

π, at.	Temperatura, °C	Probă analizată	Analiza probei										Apropierea de echilibru pentru amestecul celor patru izomeri				Conversie	Selectivitate
			P + N	B	T	EB	PX	MX	OX	TMB			AG	C_1–C_4	OX	MX	PX	EB	totală	în izomeri alchil-aromatici	
										1, 3, 5	1, 2, 4	1, 2, 5									
—	—	M.P.	—	—	—	99,7	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	390*	I	14	2	3,9	23,4	12,7	28,6	12,5	0,1	0,7	0,3	0,3	1,5	72,76	76,33	75,04	75,16	76,30	53,50	70,11
12	470	I	0,6	14,9	1,9	45,3	5,2	10,3	4,8	0,1	3,3	0,2	2,5	10,9	32,55	33,49	36,75	34,04	54,40	20,0	36,76
40	390**	I	65,1	9,7	3,2	0,9	2,9	6,5	3,7	0,1	0,2	—	0,1	7,6	100	95,65	94,84	100	98,8	12,8	12,96
40	470	I	23,4	2,6	7,7	2,9	6,7	16,1	7,6	1	2	0,5	1,1	28,4	100	100	95,47	100	96,8	30,1	31,09

* Reacție exotermă (temperatura la intrare în reactor 389°C, la ieșire 397°C).

** Reacție puternic exotermă (temperatura la intrare în reactor 388°C, la ieșire 410°C).

grupei etilice, care necesită timpi de contact mai mari. Din aceste considerente, este preferabil ca viteza gravimetrică să nu fie mai mică de 2 h^{-1} pentru materii prime care au un conținut mic în etilbenzen.

Dacă se are în vedere și faptul că echilibrul termodinamic în reacțiile de disproporționare se realizează mult mai încet decît echilibrul dintre xileni, apare cu atît mai justificată evitarea funcționării la viteze gravimetrice mici.

— Creșterea presiunii (fig. 3), în condițiile menținerii constante a celorlalți parametri, mărește timpul mediu din contact. Datele obținute prin modificarea presiunii includ acest efect.

Mărirea presiunii, respectiv și a timpului de contact, peste o anumită limită favorizează reacțiile de disproporționare, hidrodezalchilare, hidrogenare și hidrocracare. În același timp sînt hidrogenate produsele secundare, diminuînd depunerile de cocs pe catalizator. Datorită intensificării reacțiilor secundare, creșterea presiunii peste 15 atm are un efect negativ asupra selectivității procesului. Presiunile scăzute (sub 15 atm) favorizează interconversia xilenilor și defavorizează transformarea xilenilor în etilbenzen.

În condițiile de lucru studiate ($t = 470$°C, WHSV = 1, raport molar constant), pentru presiunile cuprinse între 5 și 40 atm, xilenii izomerizează la echilibru.

— Creșterea raportului molar hidrogen—xileni, respectiv a presiunii parțiale de hidrogen, îmbunătățește selectivitatea procesului, asigurînd în același timp prelungirea vieții catalizatorului prin hidrogenarea compușilor nesaturați. Creșterea acestui raport molar dă o apropiere mai mare a etilbenzenului de starea de echilibru, favorizînd în același timp reacțiile secundare de hidrogenare.

Influența raportului molar hidrogen-materie primă este mai mică comparativ cu efectul celorlalți parametri.

Fixarea limitei inferioare a acestui raport ar urma să se facă pe baza studiului formării depunerilor carbonoase pe catalizator, problemă ce nu a fost abordată în cadrul lucrării.

Izomerizarea xileni-etilbenzen

În ceea ce privește conversia xilenilor în etilbenzen, așa cum rezultă din figura 1, în intervalul de temperatură 390 — 430°C, cantitățile de etilbenzen obținute sînt mult mai importante decît pentru temperaturile de 470 — 520°C, pentru condițiile de funcționare studiate. Formarea de etilbenzen este favorizată de viteze gravimetrice mici și presiuni mai ridicate, ceea ce corespunde unor timpi de contact mai mari. Din datele obținute rezultă că izomerizarea xilenilor în etilbenzen devine importantă în condițiile de operare la care echilibrul chimic este deplasat spre reacțiile de hidrogenare. Mecanismul de transformare a xilenilor în etilbenzen probabil că include formarea unui intermediar parțial sau total hidrogenat.

Pentru a clarifica problemele interconversiei reciproce etilbenzen — xileni, s-au efectuat mai multe determinări cu etilbenzen în prezența catalizatorului bifuncțional de platină pe suport de alumosilice, la presiunile de 12 și 40 atm., la temperaturile de 390 și 470°C, în prezență de hidrogen (tabelul 1).

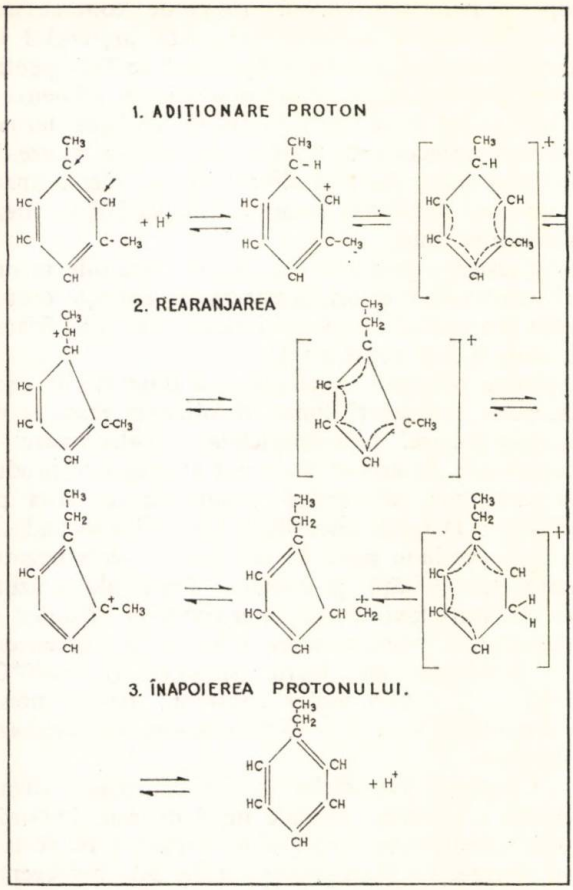


Fig. 4. Izomerizare *m*-xilen → etilbenzen [2]

După cum se poate constata, la temperaturile de 390°C și la presiunea de 12 atm conversia totală a etilbenzenului este de 76,3%, din care xilenii reprezintă 53,5%. În aceste condiții se formează în izomerizat o cantitate apreciabilă de hidrocarburi parafinice și cicloparafinice (14,0 %).

Prin creșterea presiunii la 40 atm, menținînd restul parametrilor constanți, conversia totală crește la 98,8%, iar conversia în xileni se reduce la numai 12,8%. În aceste condiții sînt favorizate reacțiile de hidrogenare, suma hidrocarburilor parafinice și cicloparafinice în izomerizat fiind de 65,1%.

Creșterea temperaturii de la 390 la 470°C, la presiunea de 40 atm și viteza gravimetrică de 1,1 h^{-1}, duce la creșterea apreciabilă în izomerizat a xilenilor de la 12,8 la 30,1% în detrimentul hidrocarburilor parafinice și cicloparafinice, ca urmare a deplasării echilibrului în direcția dehidrogenării.

Pentru transformarea etilbenzenului în xileni apare favorabilă o creștere a presiunii chiar la o temperatură de 470°C, dar această creștere este limitată de intensificarea reacțiilor de hidrocracare, care duc la pierderi în randamentul de lichid, în favoarea producției de gaze.

Rezultatele acestor studii fac suficient de evidentă importanța condițiilor de lucru pentru conversia etilbenzenului în xileni. Transformarea etilbenzenului în xileni este condiționată de prezența funcției metalice și de unele condiții de lucru care să favorizeze reacțiile de hidrogenare. Aceste constatări sînt în concordanță cu ipoteza lui Pitts [8] și Mullarkey [6], conform căreia transformarea include o primă treaptă de hidrogenare și de rearanjare a ciclului.

Pentru izomerizarea xilenilor cu un conținut ridicat de etilbenzen, limita superioară de temperatură trebuie determinată, în mod diferențiat, în funcție de restul parametrilor de lucru, astfel încît să se reducă la minimum reacțiile secundare de disproporționare, dezalchilare și hidrocracare.

Pe baza acestor rezultate se poate trage concluzia că interconversia etilbenzenului și a xilenilor are loc în condițiile de operare la care echilibrul chimic este deplasat spre reacțiile de hidrogenare. Reacția de izomerizare a etilbenzenului, prin intermediul hidrogenării reversibile parțiale sau totale a ciclului, este însoțită de reacții secundare de hidrogenare distructivă a hidrocarburilor cicloparafinice care se formează în procesul de izomerizare, în prezența catalizatorilor bifuncționali.

Mecanismul de reacție, în cazul interconversiei xileni — etilbenzen, este mult mai complex decît în cazul izomerizării între xileni.

Schema preconizată [2] presupune formarea carbonionului de rezonanță stabilizată, ca în figura 4. Se poate presupune și o hidrogenare completă a ciclului cu rearanjare a catenelor.

Concluzii

Studiul experimental al parametrilor reacției de izomerizare a *o*-, *m*-, *p*-xilenului și a etilbenzenului, duce la următoarele concluzii:

— *o*-, *m*- și *p*-xilenul izomerizează între ei, aproape de condiția corespunzătoare echilibrului termodinamic, în intervalul de temperatură cuprins între 390 și 520°C, în domeniul timpilor de contact al presiunilor și rațiilor de hidrogen folosite în practicarindustrială;

— pentru temperaturi mai mari de 470°C se produce o serie de reacții secundare de disproporționare, hidrodezalchilare și hidrocracare;

— la temperaturi mai scăzute de 400°C se intensifică reacțiile de hidrogenare și sînt favorizate reacțiile de transformare între xileni și etilbenzen. Formarea etilbenzenului din xileni este determinată, probabil, de formarea unui intermediar hidrogenat, parțial sau total;

— creșterea timpului de contact influențează negativ selectivitatea procesului de izomerizare a xilenilor, favorizînd apariția reacțiilor secundare.

În cazul izomerizării amestecurilor tehnice de xileni și al folosirii catalizatorului cu platină pe suport de alumosilice se obțin, la rapoarte molare hidrogen / materie primă uzual folosite în industrie, conversii și selectivități optime în următoarele condiții de lucru: temperatura 430—470°C, viteza gravimetrică 2—3 g/g . h și presiunea 5—10 atm.

Notații

AG	— hidrocarburi aromatice C_9^+
B	— benzen
C_1-C_4	— hidrocarburi ușoare (metan, etan, propan, butan)
dg	— diametrul mediu al granulelor de catalizator
D_T	— diametrul reactorului
EB	— etilbenzen
MX	— *m*-xilen
OX	— *o*-xilen
π	— presiunea sistemului
P+N	— hidrocarburi parafinice și cicloparafinice
t	— temperatura, °C
T	— toluen
TMB	— trimetilbenzen
WHSV	— viteza gravimetrică, g/g. h.

Bibliografia la pagina 339

IOSIF DRIMUŞ
DOINA MORATH
HANS-HORST GLATT

Cinetica reacţiei anhidridei ftalice cu 2-etilhexanol

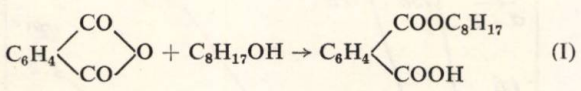
D.C. 547.587 : 541.124

The rate constants have been determined in the case of the esterification reaction of phtalic anhydride with 2-ethylhexanol in the presence of different catalysts under conditions close to industrial ones (open system, high reagent concentrations). The data obtained allow to establish the reaction conditions in the case of the utilization of different catalysts and can be used in designing some continuous technological lines with increased productivity.

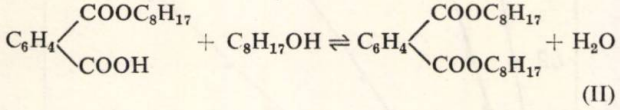
Reacţia de esterificare a anhidridei ftalice cu 2-etilhexanol este binecunoscută datorită importanţei practice a dioctilftalatului, plastifiant cu ponderea valorică cea mai mare din producţia internă de plastifianţi. Cinetica acestei reacţii a fost studiată doar în sistem închis şi la diluţii foarte mari ale reactanţilor [1,2].

Scopul acestui studiu este determinarea constantelor de viteză în cazul reacţiei de esterificare a anhidridei ftalice cu 2-etilhexanol în prezenţa diferiţilor catalizatori, în condiţii apropiate de condiţiile industriale (sistem deschis, concentraţii mari ale reactanţilor). Datele obţinute permit precizarea condiţiilor de reacţie în cazul utilizării diferiţilor catalizatori şi pot fi de folos în proiectarea unor linii tehnologice continue de productivitate sporită.

După cum se ştie, reacţia anhidridei ftalice cu 2-etilhexanol are loc în două etape:



(I)



(II)

În urma încercărilor premergătoare şi în concordanţă cu datele de literatură [2,3] s-a putut dovedi că etapa 1 de transformare a anhidridei ftalice în monoester este etapă rapidă în cataliză acidă, viteza ei fiind practic dictată de viteza de dizolvare a anhidridei ftalice în 2-etilhexanol. În schimb etapa determinantă de viteză este etapa 2. Influenţa primei etape asupra vitezei globale de reacţie fiind practic neînsemnată, s-a recurs la studiul cinetic al etapei 2. S-a renunţat la studiul primei etape şi datorită faptului că acesta este posibil doar la diluţii foarte mari [2], caz neinteresant din punctul nostru de vedere.

Partea experimentală

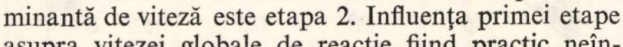
Determinările cinetice au fost efectuate într-un balon de 1000 ml cu patru gîturi, prevăzut cu agitator, termometru de precizie şi refrigerent ascendent cu colector. Balonul a fost imersat într-o baie de ulei mineral termostatată cu ajutorul unui ultratermostat. Reactanţii au fost introduşi în balon şi lăsaţi timp suficient la temperatura de 100°C pentru ca întreaga cantitate de anhidridă ftalică introdusă să se convertească în mono-2-etilhexilftalat. În urma încercărilor preliminare s-a putut stabili că viteza reacţiei mono-2-etilhexilftalatului cu 2-etilhexanol la temperatura de 100°C este foarte mică în absenţa catalizatorilor putînd fi neglijată.

Concentraţia iniţială de mono-2-etilhexilftalat s-a stabilit prin titrare cu soluţie de NaOH N/10.

În momentul iniţial s-a introdus cantitatea necesară de catalizator. Reacţia a fost urmărită prin scoaterea din timp în timp a unor probe cu ajutorul unei seringi, şi stabilirea aciditătii lor prin titrare cu soluţie de NaOH N/10.

Pentru a se putea calcula concentraţia de monoester şi diester, era necesară corectarea aciditătii probelor cu cea datorată catalizatorului.

În cazul utilizării acidului sulfuric drept catalizator, aciditatea acestuia este modificată datorită reacţiei de echilibru a acestui acid cu 2-etilhexanol.



(III)

Din datele de literatură [1,2] rezultă că această reacţie, este foarte rapidă în domeniul de temperatură cuprins între 100 şi 140°C în cazul utilizării diferiţilor alcooli liniari. Echilibrul se stabileşte după aproximativ 30 s.

În figura 1 se redă dependenţa aciditătii active de cea totală în cazul reacţiei de echilibru între acidul sulfuric şi 2-etilhexanol la temperatura de 120°C.

Utilizînd alţi catalizatori acizi (acid benzensulfonic, acid *p*-toluensulfonic) s-a constatat că aciditatea activă este practic egală cu cea iniţială.

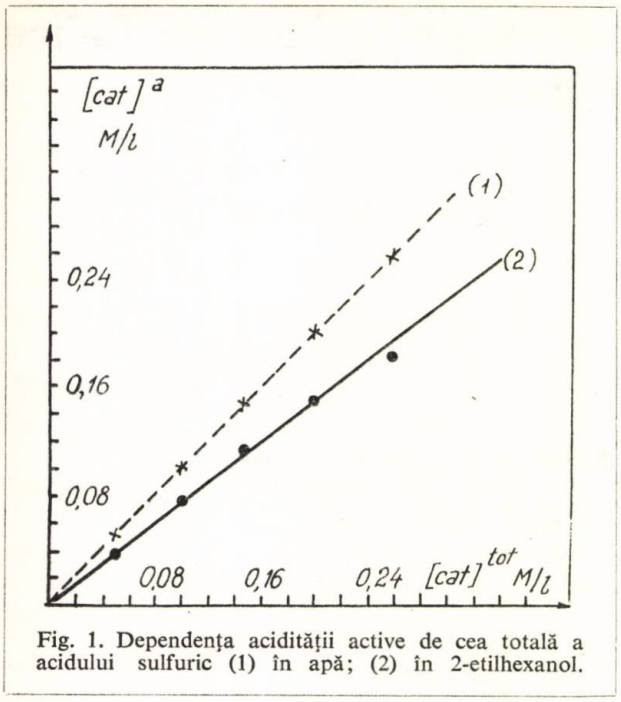


Fig. 1. Dependența acidității active de cea totală a acidului sulfuric (1) în apă; (2) în 2-etilhexanol.

Și în cazul utilizării tetra-n-butiltitanatului drept catalizator volumul de soluție $N/10$ de NaOH utilizat la titrarea probelor a fost corectat cu cel necesar titrării catalizatorului.

Model cinetic. Calcule

Cercetările cu privire la reacția de esterificare a anhidridei ftalice cu alcooli în cataliză acidă au arătat că pot fi luate în discuție trei modele cinetice.

Considerînd reacția ca fiind de ordinul 1 [3], se poate folosi următorul model:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot (a - x) \qquad (1)$$

respectiv forma integrată:

$$k_1 \cdot t = \ln \frac{a}{a - x}$$

unde:

k_1 este constanta de viteză de ordinul 1;
a — concentrația inițială de monoester;
x — concentrația de diester la timpul t.

Acest model dă rezultate satisfăcătoare doar pînă la grade de conversie în jur de 40—50%.

Un alt model este acela propus de către Goldschmidt [4].

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_G \cdot r \cdot (a - x)}{r + x}, \qquad (2)$$

respectiv:

$$k_G \cdot t = \frac{r + a}{r} \cdot \ln \frac{a}{a - x} - x$$

unde:

k_G reprezintă constanta de viteză de ordinul 1 din modelul lui Goldschmidt,
r — parametrul Goldschmidt;
a — concentrația inițială de monoester;
x — concentrația momentană de diester.

Acest model se verifică doar la diluții mari (raport monoester/alcool 1 :10—1 :20), și nu prezintă interes pentru cinetica esterificărilor în condiții apropiate de cele industriale.

Un al treilea model este acela propus de către Leyes și Othmer [5]:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \cdot (a - x)^2, \qquad (3)$$

respectiv:

$$k_2 \cdot t = \frac{1}{a} \cdot \frac{x}{a - x};$$

unde:

k_2 este constanta de viteză de ordinul 2;
a — concentrația molară inițială de monoester egală cu concentrația molară inițială a anhidridei ftalice;
x — concentrația momentană de diester.

Acest model este potrivit pentru cinetica reacțiilor de esterificare în soluții mai concentrate și se verifică pînă la conversii de 75—80%.

Reprezentînd grafic dependența raportului $\frac{x}{a - x}$ funcție de timp, se obțin drepte, care în limita erorilor experimentale trec prin originea sistemului de axe, după cum reiese din figura 2. Din panta acestor drepte se pot calcula constantele experimentale de ordinul 2 față de viteza de reacție (notate în continuare cu k_2). De altfel, aceste constante au fost calculate prin metoda celor mai mici pătrate utilizînd un program redactat în limbaj Fortran IV, care pe lîngă ecuația dreptei a calculat erorile corespunzătoare parametrilor dreptei și coeficientul de corelare. Acesta din urmă a fost găsit în toate cazurile de peste 0,993. Un exemplu de calcul este redat în tabelul 1.

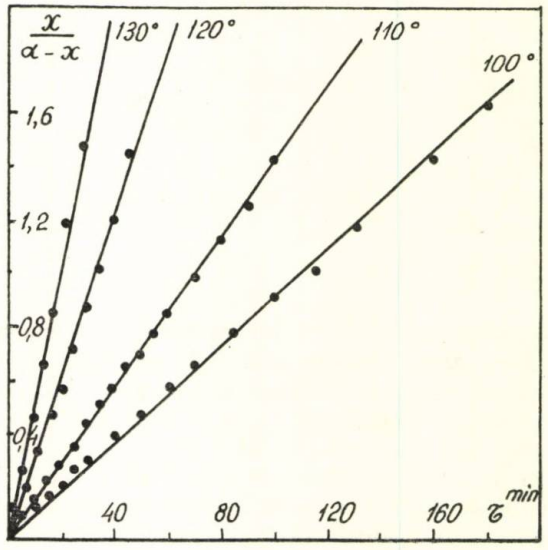


Fig. 2. Dependența raportului $x/(a - x)$ de timpul de reacție în cazul esterificării catalizate de acidul benzensulfonic la diferite temperaturi.

Tabelul 1

EXEMPLU DE CALCUL AL CONSTANTEI DE VITEZĂ DE ORDINUL 2 k_2 ÎN CAZUL REACȚIEI ÎN PREZENȚA CATALITICĂ A ACIDULUI BENZENSULFONIC LA TEMPERATURA DE 110°C([cat] = 0,0781 mol/l; a = 1,39 mol/l).

Nr. crt.	Timp, min	x, mol/l	$\frac{x}{a-x}$	$k_2 \cdot 10^2$ 1/mol . min
1	5	0,098	0,078	1,142
2	10	0,178	0,151	1,125
3	15	0,253	0,229	1,123
4	20	0,300	0,283	1,103
5	25	0,364	0,365	1,097
6	30	0,418	0,444	1,095
7	35	0,460	0,511	1,092
8	40	0,498	0,578	1,089
9	45	0,532	0,643	1,084
10	50	0,563	0,706	1,080
11	55	0,594	0,775	1,077
12	60	0,628	0,858	1,074
13	70	0,683	1,009	1,073
14	80	0,727	1,148	1,072
15	90	0,763	1,278	1,070
16	100	0,803	1,442	1,070
17	120	0,872	1,787	1,071
18	150	0,943	2,261	1,073
19	180	0,999	2,767	1,076
20	210*	1,047	3,345	1,081

* conversie 79,0%.

$\frac{x}{a-x} = (1{,}391 \pm 0{,}005) \cdot 10^{-2} \cdot t$; coef. corelare: 0,9998.

Constante de viteză de ordinul 3 (k_3), independente de concentrația catalizatorului au fost calculate cu ajutorul relației:

$$k_3 = \frac{k_2 - k_2^0}{[cat]} \qquad (4)$$

Această relație rezultă din dependența liniară a constantelor de ordinul *2* (k_2) de concentrația catalizatorului; constantele k_3 reprezentînd panta acestor drepte.

Energiile de activare au fost calculate cu cunoscuta relație a lui Arrhenius [6]:

$$k_2 = A \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}$$

sub forma logaritmată:

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E}{R \cdot T}, \qquad (5)$$

unde:

A este factorul preexponențial;
E — energia de activare;
R — constanta universală a gazelor;
T — temperatura exprimată în grade absolute.

Parametrii aparenți de activare la 300 K au fost calculați cu cunoscutele relații din teoria complexului activat [7]:

$$\Delta H^* = E - 0{,}6; \quad \Delta H^* - \text{entalpia de activare} \qquad (6)$$

$$\Delta S^* = 4{,}515 \cdot \lg A - 58{,}53; \quad \Delta S^* - \text{entropia de activare.}$$

Rezultate cinetice și interpretarea lor

Tabelul 2

CONSTANTE DE VITEZĂ ALE REACȚIEI DE ESTERIFICARE ÎN PREZENȚA CATALIZATORILOR, LA UN RAPORT MOLAR 2-ETILHEXANOL: MONOESTER DE 3:1

Catalizator	T, °C	[cat], mol/l	$k_2 \cdot 10^2$, 1/mol . min	$k_2^0 \cdot 10^2$, 1/mol . min	k_3, l^2/mol^2 . min
Acid sulfuric	120	0,0360	2,16	0,78 ± 0,05	0,369 ± 0,009
	120	0,0540	2,76		
	120	0,0750	3,47		
	120	0,1480	6,26		
Acid *p*-toluensulfonic	120	0,0282	1,12	0,41 ± 0,09	0,242 ± 0,008
	120	0,0636	2,10		
	120	0,0850	2,62		
	120	0,1381	3,62		
Acid benzen sulfonic	120	0,0444	1,38	0,54 ± 0,08	0,228 ± 0,008
	120	0,0786	2,13		
	120	0,0973	2,52		
	120	0,1361	3,13		
Tetra-*n*-butiltitanat	170	0,0207	1,61	0,73 ± 0,07	0,417 ± 0,009
	170	0,0287	1,86		
	170	0,0394	2,44		
	170	0,0564	3,06		

În tabelul 2 sînt prezentate constantele de viteză k_2 și k_3 obținute în cazul reacției mono-2-etilhexilftalatului cu 2-etilhexanol (raport molar 1:3) în prezența diferiților catalizatori. Reprezentînd grafic variația constantelor de viteză experimentale de ordinul 2 (k_2) cu concentrația catalizatorilor, se obțin

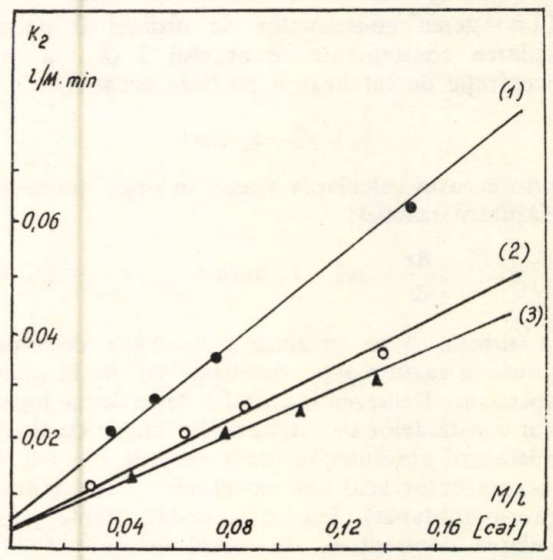


Fig. 3. Dependența constantei de viteză de ordinul 2 (k_2) de concentrația catalizatorilor la temperatura de 120°C:
1 — acid sulfuric; *2* — acid *p*-toluensulfonic; *3* — acid benzensulfonic.

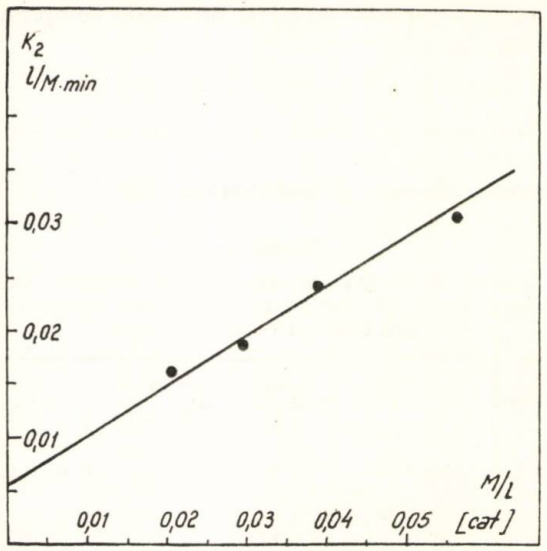


Fig. 4. Dependența constantei de viteză de ordinul 2 (k_2) de concentrația tetra-*n*-butiltitanatului la temperatura de 170°C.

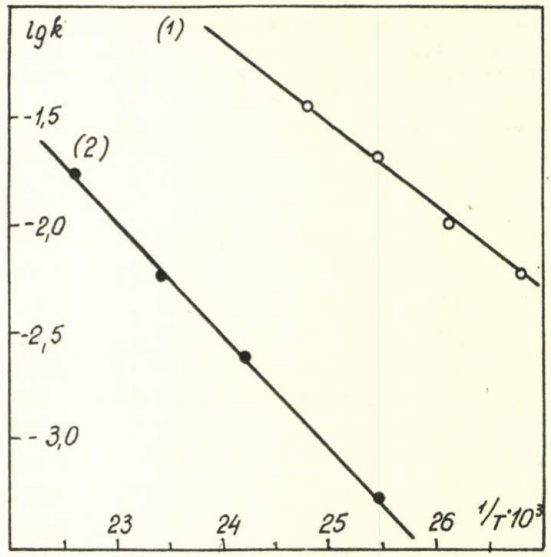


Fig. 5. Reprezentare de tip Arrhenius, în cazul reacției catalizate de:
1 — acid benzensulfonic; *2* — tetra-*n*-butiltitanat.

dependențele redate în figurile 3 și 4. Se observă că aceste dependențe sînt liniare, dreptele însă nu trec prin originea sistemului de axe. În limita erorilor experimentale coordonata în origine a acestor drepte poate fi considerată practic egală cu constanta de viteză de ordinul 2, k_2^0, determinată în cazul reacției necatalizate la temperatura respectivă (tab. 3). Se observă că în cazul acidului sulfuric apare o diferență mai mare, care se poate datora atît erorilor destul de mari ale extrapolării (în jur de 15—30%), cît și ponderii destul de mari a reacțiilor secundare catalizate de acest acid.

Din panta dreptelor reprezentate în figurile de mai sus se pot calcula cu ajutorul relației (4) constante de ordinul 3 (k_3), independente de concentrația catalizatorului, dependente însă de natura sa.

Cunoașterea constantelor de ordinul 3 permite calcularea constantelor de ordinul 2 (k_2) la orice concentrație de catalizator, pe baza ecuației:

$$k_2 = k_2^0 + k_3 \cdot [cat] \qquad (7)$$

și prin aceasta calcularea vitezei în orice moment al desfășurării reacției:

$$\frac{dx}{dt} = (k_2^0 + k_3 \cdot [cat]) \cdot (a - x)^2 \qquad (8)$$

În tabelul 3 se prezintă constantele de viteză obținute în cazul reacției catalizate sau nu la diferite temperaturi. Reprezentînd grafic dependența logaritmului constantelor de viteză k_2 în funcție de inversa temperaturii absolute, se obțin dreptele din figura 5 (*1* — catalizator acid benzensulfonic; *2* — catalizator tetra-n-butiltitanat). Ecuațiile acestor drepte permit calcularea constantelor de viteză de ordinul 2 (k_2) la orice temperatură cuprinsă între 100 și 170°C. Din pantele acestor drepte s-au calculat energiile de activare prezentate tot în tabelul 3, iar din coordonata la origine s-a calculat factorul preexponențial.

Tabelul 3

CONSTANTE DE VITEZĂ ALE REACȚIEI DE ESTERIFICARE DETERMINATE LA DIFERITE TEMPERATURI

Catalizator	[cat], mol/l	T, °C	$k_2 \cdot 10^3$, 1/mol · min	E, kcal/mol	lg A
—	—	120	0,052	17,0	6,23
	—	170	0,616		
Acid benzensulfonic	0,0794	103	0,644	19,6±0,4	9,2±0,6
	0,0781	110	1,021		
	0,0786	120	2,125		
	0,0794	130	3,675		
Tetra-*n*-butiltitanat	0,0279	120	0,0557	23,7±1,4	9,8±0,6
	0,0285	140	0,237		
	0,0271	155	0,535		
	0,0287	170	1,856		

Valorile energiilor de activare indică o influență ridicată a temperaturii asupra vitezei de racție. Aceste valori sînt concordante cu cele date în literatură pentru reacțiile de esterificare a anhidridei ftalice cu alcooli (E = 17,0 kcal/mol; [3]), ale monoesterilor cu diferiți alcooli liniari (E = 15—16 kcal/mol); la diluții foarte mari [1], a anhidridei piromelitice cu butanol (E = 19,0 kcal/mol; [8]).

Din parametrii Arrhenius s-au calculat cu relațiile (6) parametrii aparenți de activare ($\Delta H^* = 20$ kcal/mol; $\Delta S^* = -20$ u.e.). Și aceste valori sînt concordante cu cele calculate din datele de literatură. Entalpia de activare indică, de asemenea, o sensibilitate ridicată a vitezei de reacție față de temperatură. Valoarea scăzută a entropiei de activare este în acord cu un mecanism bimolecular de reacție (mecanism de altfel caracteristic pentru reacțiile de esterificare ale anhidridei ftalice cu alcooli primari [3]).

Tabelul 4

CONSTANTE DE VITEZĂ DETERMINATE ÎN CAZUL ESTERIFICĂRII LA DIFERITE RAPOARTE MOLARE MONO-2-ETILHEXILFTALAT: 2-ETILHEXANOL ÎN PREZENȚA CATALITICĂ A ACIDULUI BENZENSULFONIC LA TEMPERATURA DE 120°C

[cat], mol/l	raport molar 2-etilhexanol: monoester	$k_2 \cdot 10^2$, 1/mol . min	$k_{2med.} \cdot 10^2$, 1/mol . min
0,0444	1,33	1,069	1,19 ± 0,07
0,0451	1,97	1,212	
0,0449	2,52	1,101	
0,0444	3,02	1,378	

După cum se observă din datele cuprinse în tabelul 4 variația raportului molar 2-etilhexanol: mono-2-etilhexilftalat nu duce la schimbarea semnificativă a vitezei de reacție.

Concluzii

S-a studiat cinetica reacției mono-2-etilhexilftalatului cu 2-etilhexanol în condiții apropiate de cele industriale. S-a constatat că modelul cinetic propus de către Leyes și Othmer pentru reacțiile de esterificare ale anhidridei ftalice cu alcooli liniari dă rezultate satisfăcătoare pînă la conversii de 75—80%. Constantele de viteză determinate experimental sînt dependente de concentrația și natura catalizatorului și de temperatură. Ele nu depind de raportul molar al reactanților.

Cu ajutorul relațiilor (7) respectiv (5) se pot calcula constante de ordinul doi la diferite concentrații de catalizator, respectiv la diferite temperaturi, iar cu ajutorul relației (8) se poate preciza viteza reacției în orice moment al desfășurării sale.

Bibliografie

1. Van der Zeeuw, A. J., Chem. Ind. iulie 1969, p. 978.
2. * * * ICI Ltd, Some Kinetik Aspects of Phthalate Formation, Kynoch Press, Birmingham, aprilie 1960.
3. Suter, H., Phthalsäureanhydrid und seine Anwendungen, Edit. D. Steinkopff, Darmstadt 1972, p. 73.
4. Drimuș, I., Spiliadis, A., Stoica, R., Procese fundamentale în industria organică de sinteză, Ed. tehnică, 2, București, 1964, p. 259.
5. Leyes, C. E., Othmer, O. T., Ind. Eng. Chem. 37, 1948, p. 968.
6. Arrhenius, S., Z. physik. Chem., 4, 1889, p. 226.
7. Badea, F., Mecanisme de reacție în chimia organică, Ed. Științifică București, 1973, p. 78.
8. Tolan. M., Dinică, I., Rev. Chim., 26, nr. 2, 1975, p. 97.

* * *

recenzie

C. LITEANU și S. GOCAN: **Cromatografia de lichide cu gradienți.** Ed. tehnică — București, 1976, 333 pag.

Cartea profesorului Candin Liteanu și a conferențiarului Simion Gocan, de la Universitatea Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca, reprezintă o monografie asupra teoriei, aparaturii și aplicațiilor cromatografiei de lichide cu gradienți.

Bazată pe o amplă bibliografie de specialitate (937 citate) și de asemenea pe o experiență profundă, în acest domeniu, a autorilor, lucrarea, prima de acest fel, constituie un instrument de o deosebită utilitate pentru activitatea de analiză și control analitic în industria chimică și în numeroase alte sectoare ale economiei naționale. Cartea include totodată, contribuția deosebită a școlii de chimie analitică de la Universitatea Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca, la dezvoltarea teoriei și aplicațiilor practice ale cromatografiei cu gradienți.

Cromatografia, încadrîndu-se în grupul metodelor de separare, fiind bazată pe migrarea diferențiată a componenților dintr-un amestec și repetarea multiplă a echilibrului fizic, a devenit una dintre metodele de mare eficiență cu aplicații vaste atît în știință, cît și în tehnologie. Utilizarea gradienților, care fac posibilă repetarea echilibrului fizic în mod diferit de la echilibru la echilibru și în condiții experimentale ușor accesibile, conferă azi cromatografiei noi și importante extinderi, contribuind la soluționarea unora dintre cele mai complexe probleme de analiză.

Prima parte a lucrării „Problemele fundamentale ale cromatografiei de lichide" este dezvoltată în cinci capitole. În primele trei capitole, sînt prezentate noțiunile teoretice generale privind cinetica migrării eluentului și a zonei, precum și factorii care influențează reproductibilitatea valorilor R_f. Un interes cu totul deosebit, prezintă capitolele 4 și 5, care descriu critic, metodele de estimare a eficienței de separare și modalitățile de optimizare a proceselor cromatografice. Lectura acestor două capitole, permite înțelegerea cu claritate a noțiunilor de eficacitate a coloanei și selectivitate de separare și corelarea acestora cu noțiunea de rezoluție. Sînt apoi amplu tratați factorii care influențează rezoluția componenților în diferite tipuri de coloane, stabilind criteriile de optimizare a proceselor. Considerînd însă că optimizarea în raport cu rezoluția este necesară dar nu suficientă, autorii discută parametrii operaționali ai optimizării în raport cu timpul necesar pentru analiză. În cele patru capitole ale părții a doua, sînt tratate problemele utilizării diferiților gradienți: de fază mobilă, de fază staționară, de mediu și de asemenea gradienți combinați. Se consideră aplicarea gradienților ca singura metodă generală de diferențiere sensibilă a vitezelor de deplasare a componenților dintr-un amestec pe coloană, fapt care face din cromatografia cu gradienți o tehnică eficientă cu implicații majore în analiză și tehnologie.

După o succintă clasificare a tipurilor de gradienți și prezentare a nomenclaturii în cromatografia cu gradienți, lucrarea, tratează succesiv, pe larg, aspectele teoretice, instrumentația necesară și aplicațiile cromatografiei cu gradienți de fază mobilă, de fază staționară, de mediu și gradienți combinați.

În ultimul capitol al cărții sînt incluse și o serie de anexe conținînd metode de calcul, tabele de funcții caracteristice, abace de calcul și indicații cu privire la sursele producătoare de aparatură în domeniul cromatografiei de lichide cu gradienți. Un index de autori și de subiecte, facilitează consultarea cărții.

Această carte reprezintă un material metodologic și bibliografic foarte util pentru cunoașterea și utilizarea cromatografiei de lichide cu gradienți în chimia analitică.

Lucrarea este redactată într-un stil clar, noțiunile teoretice sînt introduse cu discernămînt, urmărind permanent scopul practic al fiecărei părți. Ori de cîte ori este necesar, sînt date aplicații numerice, care permit atît înțelegerea mai riguroasă a principiilor de bază cît și însușirea tehnicilor de calcul proprii tematicii.

Prin întregul său cuprins, lucrarea reprezintă un instrument de informare și de lucru în domeniul cunoașterii, utilizării și optimizării metodelor analitice de separare, domeniu de actualitate imediată în chimia analitică modernă.

C. LUCA

TATIANA ONCESCU

Studiu asupra sistemului 8-hidroxichinolina-NaOH în metanol

D.C. 547.831.P

The equilibrium 8-hydroxyquinoline-NaOH in methanol was investigated by using the spectrophotometrical method to determine the thermodynamical equilibrium constant at 25°.

8-Hidroxichinolina reacţionează, după cum se ştie, cu numeroşi ioni metalici, formînd combinaţii cu aplicaţii analitice, folosite, mai ales, în tehnica cromatografiei pe hîrtie [1, 2]. Cu unii dintre ei formează combinaţii complexe care au servit în ultimul timp ca modele pentru studiul complecşilor de tipul enzimă-metal-substrat [3, 4], consideraţi ca intermediari în multe reacţii catalizate de enzime, deci de interes biochimic.

8-Hidroxichinolina se găseşte în soluţie sub cele două forme: oxina HOx şi anionul oxinei Ox^-, conform echilibrului:

$$Ox^- + H_2O \overset{K}{\rightleftharpoons} HOx + OH^- \qquad (1)$$

Ele sînt implicate în procesul de formare a combinaţiilor complexe cu ioni metalici, după schema [4]:

$$\begin{array}{lll} \text{a) } HOx + M^{+2} \rightarrow MOxH^{+2} & & \text{c)} \\ \quad \Updownarrow & & \quad \Updownarrow \\ \text{b) } H^+ + Ox^- + M^{+2} \rightleftharpoons & MOx^+ + H^+ & \text{d)} \end{array} \qquad (2)$$

Constanta de disociere K în soluţie apoasă a fost găsită [5] egală cu $2 \cdot 10^{-12}$ (introducînd concentraţia apei în constanta de echilibru), ceea ce pentru o soluţie apoasă cu concentraţia de $2 \cdot 10^{-4}$ M în HOx a condus la indicaţia că reacţia (b), şi deci etapa a—b, este un proces rapid, practic controlat de difuziune (10^9—10^{10} l mol^{-1}, s^{-1}).

În această lucrare autorii îşi propun să determine constanta de echilibru K într-o soluţie neapoasă, adică în condiţiile în care etapele de reacţie menţionate pot intra în domeniul vitezelor ceva mai lente, caracteristice proceselor cu viteze măsurabile experimental prin tehnica saltului de temperatură. Această oferă posibilitatea de a se verifica mecanismul propus, prin măsurarea timpilor de relaxare chimică cuprinşi între 10^{-3} şi 10^{-6} s. În acest scop s-a ales ca solvent metanolul, care se comportă asemănător cu apa din multe puncte de vedere.

Partea experimentală

Ca tehnică experimentală s-a folosit metoda spectrofotometrică, înregistrîndu-se la un spectrofotometru Bekman DK-2 spectrul de absorbţie în ultravioletul apropiat al 8-hidroxichinolinei în metanol (fig. 1), precum şi al probelor în care s-au adăugat concentraţii variabile de NaOH din soluţii metanolice (fig. 2).

Rezultate şi discuţii

Din figura 1 rezultă că banda de absorbţie a 8-hidroxichinolinei prezintă un maxim la $\lambda = 310$ nm, propriu formei HOx. Din figura 2 se vede că odată cu adaosul de NaOH apare la $\lambda = 362$ nm banda caracteristică anionului Ox^-, bandă care se intensifică cu creşterea concentraţiei în ioni oxidril, ca o dovadă a deplasării echilibrului (1) în sensul respectiv.

Valorile absorbanţelor A măsurate la această lungime de undă au fost utilizate pentru determinarea constantei de echilibru aparente K′, definită prin relaţia:

$$K' = \frac{c_{HOx} c \cdot_{OH^-}}{c_{Ox^-}} \qquad (3)$$

Întrucît s-a lucrat cu o soluţie de concentraţie $3{,}18 \cdot 10^{-4}$ M, la care s-au adăugat sistematic concentraţii crescînde de NaOH în metanol cuprinse între $1{,}8 \cdot 10^{-1}$ şi $4{,}5 \cdot 10^{-3}$ M, adică în condiţiile în care $cOH^- \gg c^0HOx$, s-a folosit pentru evaluarea constantei de echilibru reprezentarea grafică a cunoscutei relaţii:

$$\frac{1}{\varepsilon_p - \varepsilon_{HOx}} = \frac{1}{\varepsilon_{Ox^-} - \varepsilon_{HOx}} + \frac{1}{c^{\circ}_{OH^-}} \frac{K'}{\varepsilon_{Ox^-} - \varepsilon_{HOx}} \qquad (4)$$

în care:

ε_{HOx} este absorbtivitatea soluţiei metanolice de 8-hidroxichinolină;

ε_{Ox^-} — a anionului oxinei;

iar ε_p — a fiecărei probe de concentraţie variabilă în OH^- adică:

$$\varepsilon_p = \frac{A_p}{c^{\circ}_{HOx} \cdot l} \qquad (5)$$

unde l este grosimea stratului absorbant.

În figura 3 este redată reprezentarea grafică a ecuaţiei (3) cu datele experimentale obţinute din figura 2, care, după cum se vede, este satisfăcător verificată. Se observă că ultimele două puncte se abat de pe dreaptă, aşa cum era de altfel de aşteptat, deoarece în aceste cazuri concentraţia c_{OH^-} devine mai apropiată de c_{HOx} şi nu mai este satisfăcută condiţia pentru care se aplică relaţia (4). Din figura 3 se vede că panta dreptei este $K'/\varepsilon_{Ox^-} - \varepsilon_{HOx}$, iar numitorul acestei fracţii este tocmai ordonata la

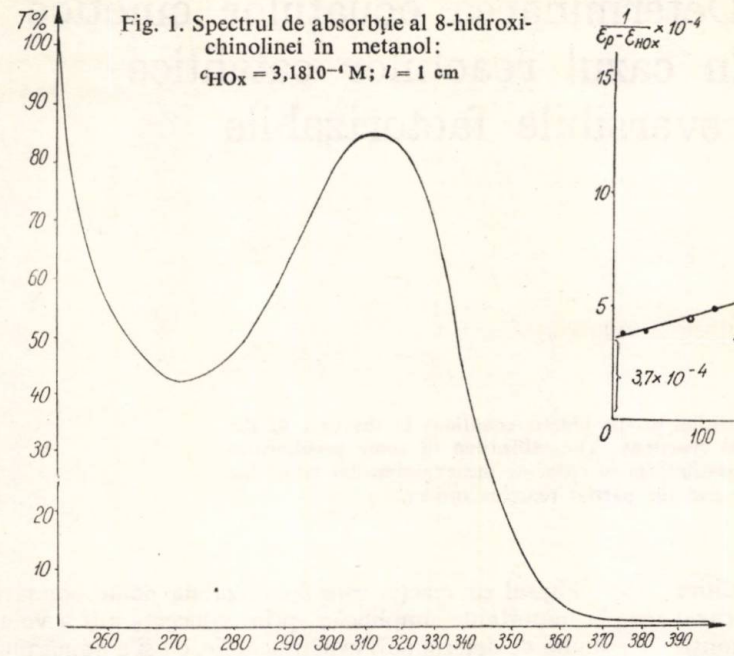


Fig. 1. Spectrul de absorbţie al 8-hidroxichinolinei în metanol: $c_{HOx} = 3{,}1810^{-4}$ M; $l = 1$ cm

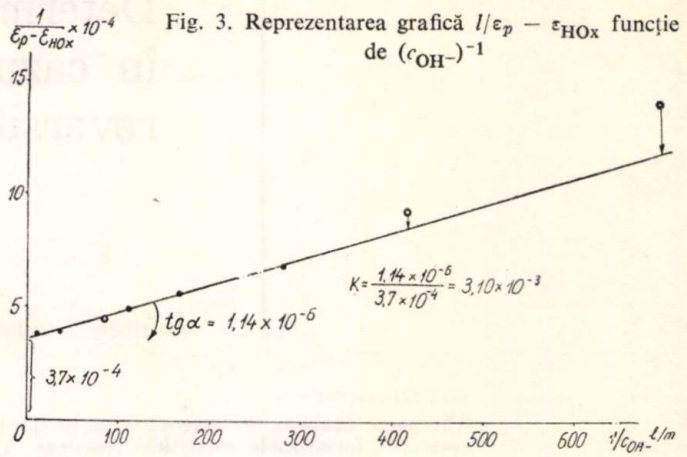


Fig. 3. Reprezentarea grafică $l/\varepsilon_p - \varepsilon_{HOx}$ funcţie de $(c_{OH^-})^{-1}$

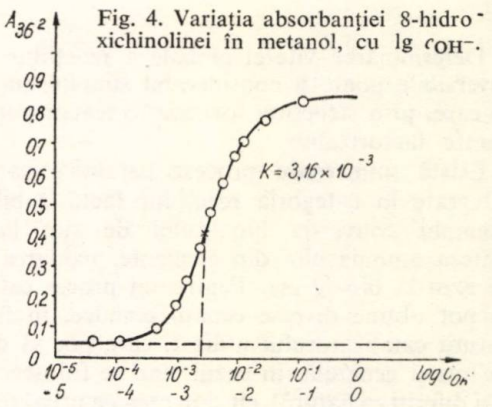


Fig. 4. Variaţia absorbanţiei 8-hidroxichinolinei în metanol, cu lg c_{OH^-}.

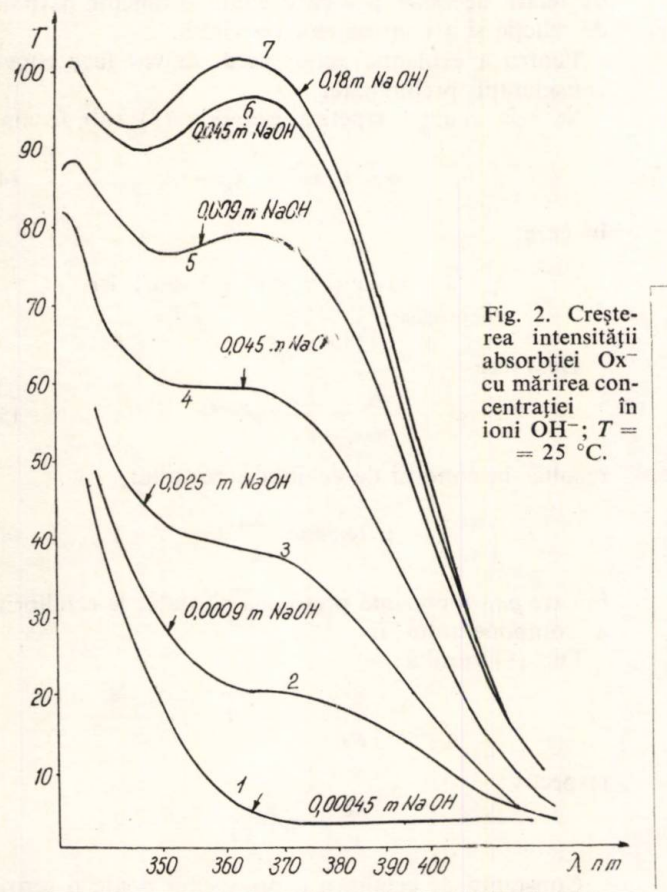


Fig. 2. Creşterea intensităţii absorbţiei Ox^- cu mărirea concentraţiei în ioni OH^-; $T = 25$ °C.

origine. Se calculează astfel o constantă aparentă de disociere egală cu $3{,}10 \cdot 10^{-3}$. Dacă se calculează această constantă din reprezentarea A funcţie de lg c_{OH^-}, se obţine din jumătatea de treaptă, aşa cum se arată în figura 4, valoarea de $3{,}16 \cdot 10^{-3}$, care este într-o bună concordanţă cu cea dinainte, deoarece şi această metodă conduce la rezultate bune [6] tot în cazul cînd $c_{HOx} \ll c_{OH^-} \simeq K'$, adică în condiţiile noastre de lucru. De la constanta aparentă de echilibru K' se trece imediat la constanta reală, împărţind la concentraţia apei:

$$K = \frac{c_{HOx} \cdot c_{OH^-}}{c_{H_2O} \cdot c_{Ox^-}} \qquad (6)$$

Folosind constanta de autoprotoliză a metanolului [7]:

$$K_{ap} = c_{CH_3O^-} \cdot c_{H^+} = 2 \cdot 10^{-17}\ M^2 \qquad (7)$$

şi o valoare medie $c_{OH^-} = 10^{-2}$ M, rezultă $c_{H_2O} = 0{,}033$ M, de unde:

$$K = K'/c_{H_2O} = 3{,}13 \cdot 10^{-3}/0{,}033 = 9{,}4 \cdot 10^{-2}$$

Deoarece soluţia de 8-hidroxichinolină este foarte diluată, coeficienţii de activitate sînt egali cu unitatea, aşa încît valoarea obţinută reprezintă chiar constanta termodinamică de echilibru.

Este de remarcat faptul că valoarea constantei de disociere K în metanol diferă cu circa 10 ordine de mărime de cea obţinută în soluţie apoasă, adică este vorba de o diferenţă apreciabilă, care este de presupus că influenţează sensibil şi echilibrele (2). Sînt interesant de studiat în acest sens echilibrele în care este implicat ionul metalic Mg^{+2}, cu un rol important în reacţiile enzimatice din celula vie.

Bibliografie

1. Reevs, W. A. şi Crumpler, T. B., Anal. Chem., **23**, 1951, p. 1576.
2. Polard, F. H., Mc. Omie, J. F. W. Chromatography Methods of Inorganic Analysis, Butterworth, London, 1953.
3. Burton, K., Biochem. J. **71**, nr. 2, 1959, p. 388.
4. Hague, D. N. şi Eigen, M. Trans. Farad. Soc. **62**, 1966, p. 1236,
5. Näsänen, R. N., Lumme, P., şi Mukula A., Acta Chem. Scand., **5**, 1951, p. 1199.
6. Winkler, R. Disertation, 1969, p. 17.
7. Fialkov, Yu. Ya. Chimia fizică a soluţiilor de neelectroliţi, Ed. Himiya, Leningrad 1973, p. 38.

EUGEN PINCOVSCHI

Determinarea ecuațiilor cinetice în cazul reacțiilor catalitice reversibile factorizabile

D.C. 541.124 : 542.971.3

The paper analyses the determination of the kinetic equations in the case of the reversible factorizable catalytical reactions. The utilization of some peculiarities of these reactions revealed the possibilities of reducing the experimental effort for determining the speed constants and the partial reaction orders.

Determinarea vitezei globale a reacțiilor catalitice reversibile poate fi considerabil simplificată în cazul în care, prin structura lor, aceste reacții pot fi considerate factorizabile.

Există numeroase procese catalitice care pot fi integrate în categoria reacțiilor factorizabile, ca de exemplu conversia bioxidului de sulf la trioxid, sinteza amoniacului din elemente, oxidarea oxidului de azot la bioxid etc. Pentru un proces catalitic dat se pot obține diverse ecuații cinetice, în funcție de natura catalizatorului utilizat, care pot să difere atît ca formă generală (în cazul cînd se folosesc catalizatori diferiți ca natură), cît și în ceea ce privește valoarea ordinelor parțiale de reacție și a constantelor de viteză (cînd se utilizează catalizatori de același tip, diferind prin structură, conținut de substanță activă, promotori etc.). De aceea, chiar și catalizatorii de același tip, obținuți, însă, prin tehnologii diferite, trebuie testați din punctul de vedere al performanțelor, determinarea relației cinetice caracteristice fiind obligatorie.

Se consideră o reacție catalitică factorizabilă de tipul:

$$\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_c C \tag{1}$$

Viteza globală w a procesului poate fi scrisă sub forma:

$$w = w_d - w_r \tag{2}$$

respectiv:

$$W = K_d p_A^a p_B^b p_C^c - K_r p_A^{a'} p_B^{b'} p_C^{c'} \tag{3}$$

în care w_d reprezintă viteza reacției directe; w_r — viteza reacției inverse; K_d și K_r — constantele de viteză ale reacțiilor directă și, respectiv, inversă; p_A, p_B, p_C — presiunile parțiale ale reactanților; a, b, c, a', b', c' — ordinele parțiale de reacție.

Stabilirea formei particulare a ecuației cinetice (3) pentru un proces catalitic dat presupune determinarea valorilor celor opt parametri necunoscuți (constantele de viteză și ordinele parțiale de reacție). Acest lucru este legat de dificultățile experimentale evidente.

Faptul că reacția este factorizabilă poate conduce la importante simplificări, prin reducerea atît a volumului de determinări experimentale, cît și a numărului de relații necesare pentru calculul ordinelor parțiale de reacție și a constantelor de viteză.

Pentru a evidenția acest lucru, se vor face cîteva considerații preliminare.

Se reia ecuația cinetică generală (3) sub forma:

$$w = K_d \pi p_i^{r_i} - K_r \pi p_i^{r'_i} \tag{4}$$

în care:

$r_i = a + b + c$ și $r'_i = a' + b' + c'$, iar

$\pi =$ produs

Deoarece

$$\frac{w_d}{w_r} = \frac{K_d}{K_r} \pi p_i^{r_i - r'_i} \tag{5}$$

rezultă, în condiții de echilibru, relațiile:

$$\left(\frac{w_d}{w_r}\right)_e = 1, \text{ respectiv } \frac{K_d}{K_r} \pi p_{i(e)}^{r_i - r'_i} = 1 \tag{6}$$

în care $p_{i(e)}$ reprezintă presiunea parțială, la echilibru, a componentului i.

Din (6) rezultă:

$$\frac{K_r}{K_d} = \pi p_{i(e)}^{r_i - r'_i}$$

respectiv:

$$\frac{K_d}{K_r} = \pi p_{i(e)}^{r'_i - r_i} \tag{7}$$

Constanta de echilibru a procesului poate fi scrisă sub forma:

$$K_p = \pi p_{i(e)}^{\nu_i} \tag{8}$$

în care νi reprezintă coeficientul stoichiometric.

Independența concomitentă de compoziție a mărimilor $\frac{K_d}{K_r}$ și K_p din relațiile (7), respectiv (8) este posibilă doar dacă exponenții mărimilor variabile

p_A, p_B, p_C sînt proporționali în cele două relații. Se obține astfel condiția:

$$\frac{r_i' - r_i}{\nu_i} = \frac{a' - a}{\nu_A} = \frac{b' - b}{\nu_B} = \frac{c' - c}{\nu_C} = s \qquad (9)$$

în care s reprezintă coeficientul cinetic, care poate fi considerat ca o măsură indirectă a gradului de depărtare a reacției de condițiile de echilibru.

Din considerarea simultană a relațiilor (7), (8) și (9) rezultă:

$$K_p^s = \pi p_{i(e)}^{\nu_i s} = \frac{K_d}{K_r} \qquad (10)$$

Substituind $\frac{K_d}{K_r}$ din (10) în (5), rezultă:

$$\frac{w_d}{w_r} = K_p^s \pi p_i^{-\nu_i s} \text{ respectiv } \frac{w_r}{w_d} = \frac{1}{K_p} \pi p_i^{\nu_i s} \qquad (11)$$

Expresia (11) poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{w_r}{w_d} = \left(\frac{Q}{K_p}\right)^s \qquad (12)$$

în care $Q = \pi p_i^{\nu_i}$ este constant în regim staționar și variabil (odată cu p_i) în regim nestaționar.

Din compararea relațiilor (2), (3) și (12) reiese:

$$w = w_d - w_r = w_d \left(1 - \frac{w_r}{w_d}\right) = w_d \left[1 - \left(\frac{Q}{K_p}\right)^s\right] =$$

$$= K_d p_A^a p_B^b p_C^c \left(1 - \frac{K_r}{K_d} p_A^{a'-a} p_B^{b'-b} p_C^{c'-c}\right) \qquad (13)$$

Luînd în considerație relația (9) se poate scrie:

$$w = K_d p_A^a p_B^b p_C^c \left(1 - \frac{K_r}{K_d} p_A^{\nu_A s} p_B^{\nu_B s} p_C^{\nu_C s}\right) \qquad (14)$$

Relația cinetică generală (14) permite stabilirea relațiilor cinetice particulare, pentru diversele reacții catalitice, cu un efort experimental mult mai redus în comparație cu cel depus în cazul în care s-ar pleca de la relația generală (3). Acest lucru va fi evidențiat în cele ce urmează.

Astfel, pe baza unui exemplu concret se vor analiza avantajele și limitele relației (13), respectiv (14), în determinarea ecuațiilor cinetice particulare.

Se consideră reacția catalitică de conversie a bioxidului de sulf, foarte mult studiată în literatura de specialitate [1—11]:

$$SO_2 + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons SO_3$$

Relațiile (13) și (14) particularizate pentru acest caz devin, respectiv:

$$\frac{dp_{SO_3}}{d\tau} = K_d p_{O_2}^a p_{SO_2}^b p_{SO_3}^c \left(1 - \frac{K_r}{K_d} p_{O_2}^{a'-a} p_{SO_2}^{b'-b} p_{SO_3}^{c'-c}\right) \qquad (15)$$

$$\frac{dp_{SO_3}}{d\tau} = K_d p_{O_2}^a p_{SO_2}^b p_{SO_3}^c \left(1 - \frac{K_r}{K_d} p_{O_2}^{-0,5s} p_{SO_2}^{-s} p_{SO_3}^{s}\right) \qquad (16)$$

în care p_{O_2}, p_{SO_2}, p_{SO_3} reprezintă presiunile parțiale curente ale reactanților.

Deoarece:

$$a' - a = -0,5\,s,\quad b' - b = -s,\quad c' - c = s$$

rezultă că pentru soluționarea problemei este suficientă determinarea experimentală a patru ordine parțiale de reacție, în loc de șase relația (3), și anume valorile a, b, c, din expresia vitezei reacției directe și una dintre valorile a', b', c' din relația vitezei reacției inverse.

Valorile a, b, c se determină lucrîndu-se la conversii relativ mici, pentru care viteza reacției inverse este neglijabilă [1]. Determinarea uneia dintre valorile a', b', c' este, de asemenea, posibilă experimental.

Pentru obținerea informațiilor necesare determinării valorilor a', b', c' pot fi utilizate relațiile cinetice ale reacțiilor reversibile factorizabile determinate teoretic, pe baza teoriei adsorbției pe suprafețe neomogene [1] pentru cele trei etape determinante de viteză: 1) adsorbția oxigenului; 2) adsorbția bioxidului de sulf; 3) desorbția trioxidului de sulf.

Aceste relații pot fi scrise, respectiv, sub forma [2]:

$$w = K_d\, p_{O_2} \left(\frac{p_{SO_2}}{p_{SO_2}}\right)^{2\alpha} - K_r \left(\frac{p_{SO_3}}{p_{SO_3}}\right)^{2(1-\alpha)} \qquad (17)$$

$$w = K_d\, p_{SO_2} \frac{p_{O_2}^{0,5\alpha}}{p_{SO_3}^{\alpha}} - K_r \frac{p_{SO_3}^{1-\alpha}}{p_{O_2}^{0,5(1-\alpha)}} \qquad (18)$$

$$w = K_d\, p_{SO_2} p_{O_2}^{0,5(1-\alpha)} - K_r\, p_{SO_3} p_{O_2}^{-0,5\alpha} \qquad (19)$$

În relațiile (17)—(19) variația energiei de activare a proceselor de adsorbție activată a reactanților reprezintă o fracțiune constantă α din variația căldurii de adsorbție. Așadar α este întotdeauna subunitar și pozitiv.

Procedîndu-se în acest fel, se obțin expresiile echivalente:

$$w = K_d\, p_{O_2} p_{SO_2}^{2\alpha} p_{SO_3}^{-2\alpha} \left(1 - \frac{K_r}{K_d} p_{O_2}^{-1} p_{SO_2}^{-2} p_{SO_3}^{2}\right) \qquad (17')$$

$$w = K_d\, p_{O_2}^{0,5\alpha} p_{SO_2} p_{SO_3}^{-\alpha} \left(1 - \frac{K_r}{K_d} p_{O_2}^{-0,5} p_{SO_2}^{-1} p_{SO_3}^{1}\right) \qquad (18')$$

$$w = K_d\, p_{O_2}^{0,5(1-\alpha)} p_{SO_2} \left(1 - \frac{K_r}{K_d} p_{O_2}^{-0,5} p_{SO_2}^{-1} p_{SO_3}\right) \qquad (19')$$

Comparînd succesiv relațiile (17') — (19') cu relația (16) rezultă:

— în cazul relației (17'):

$$-1 = -0,5\,s;\ -2 = -s;\ 2 = s.$$

deci: $s = 2$

— în cazul relației (18'):

$$-0,5 = -0,5\,s;\ -1 = -s;\ 1 = s.$$

deci: $s = 1$.

— în cazul relației (19') rezultă, de asemenea, $s = 1$.

Așadar, cînd determinanta de viteză este adsorbția oxigenului, $s = 2$; cînd determinanta de viteză este adsorbția bioxidului de sulf sau desorbția trioxidului de sulf, $s = 1$.

Odată cunoscută valoarea lui s, se poate determina, conform relației (10), valoarea constantei de viteză a reacției inverse, K_r:

$$K_{r(1)} = \frac{K_{d(1)}}{K_p^2};\ K_{r(2)} = \frac{K_{d(2)}}{K_p};\ K_{r(3)} = \frac{K_{d(3)}}{K_p}$$

indicii 1, 2 şi 3 se referă succesiv la relaţiile (17′) (18′) şi (19′). Dacă se presupune că se deţin informaţii asupra faptului că determinanta de viteză este adsorbţia oxigenului, conform relaţiei (9) rezultă:

$$a' = \nu_{O_2} s + a = -0{,}5 \cdot 2 + a$$

$$b' = \nu_{SO_2} s + b = -1 \cdot 2 + b$$

$$c' = \nu_{SO_3} s + c = +1 \cdot 2 + c$$

de unde rezultă a', b' şi c' (a, b şi c sînt determinaţi experimental).

Informaţii asupra etapei determinante de viteză pot fi obţinute, de cele mai multe ori, cu ajutorul valorilor ordinelor parţiale ale reacţiei directe (determinate experimental). Determinările preliminare efectuate de autori pe unul dintre catalizatorii industriali, au dus la următoarele valori medii ale ordinelor parţiale ale reacţiei directe: $a = 0{,}9$ şi $b = 0{,}7$. Din relaţia (17) rezultă: $0{,}7 = 2\alpha$; $\alpha = 0{,}35$; din relaţia (18) se obţine: $0{,}9 = 0{,}5\,\alpha$; $\alpha = 1{,}8$; din relaţia (19) rezultă: $0{,}9 = 0{,}5 - 0{,}5\,\alpha$; $\alpha = -0{,}8$.

Întrucît α este întotdeauna pozitiv şi mai mic decît unitatea, rezultă că ultimele două cazuri nu pot fi luate în consideraţie şi că, deci, singura relaţie plauzibilă este (17). Pe baza acestor date se poate face aprecierea că determinanta de viteză este adsorbţia oxigenului.

Introducînd în relaţia (17) valoarea $\alpha = 0{,}35$, se obţine forma concretă a relaţiei cinetice, în care toate ordinele parţiale de reacţie sînt perfect determinate.

Din cele arătate reiese că ecuaţiile cinetice ale proceselor catalitice reversibile, factorizabile, pot fi determinate fie exclusiv pe cale experimentală, în care caz este necesară determinarea ordinelor parţiale ale reacţiei directe şi a unui ordin parţial a reacţiei inverse, fie utilizînd relaţiile deduse din considerente teoretice, în care caz este necesară determinarea experimentală doar a ordinelor parţiale ale reacţiei directe.

Utilizînd procedeele indicate, efortul experimental (numărul de determinări necesare) se reduce, în primul caz, de aproximativ două ori şi jumătate, în al doilea caz, de patru ori,

Bibliografie

1. Boreskov, G. K., Kataliz v proizvodstve sernoi kislotî, Goshimizdat, 1954.
2. Pincovschi, E., Rev. Chim. **22**, 1971, p. 665.
3. Boreskov, G. K., Beskov, V. C., Ivanov, A. A., Malinovskaia, O. A., D.A.N. 188, 1969, p. 855.
4. Musil, L., Chem. prům., 19/44 m 1969, p. 249.
5. Weychert, S., Urbanek, A., Przem. Chem., **48**, 1969, p. 73.
6. Traina, F., Cucchetto, M., Cappelli, A., Chim. Ind. **52**, 1970, p. 329.
7. Holroyd, F. P. B., Kenney, C. N., Chem. Eng. Sci., **26**, 1971, p. 1971.
8. Ivanov, A. A., Boreskov, G. K., Kinetica i Cat., **9**, 1968, p. 560.
9. Handelsman, T. A., Him. prom., 1974, p. 679.
10. Reznițki, I. G., Him. prom., 1975, p. 112.
11. Petrov, N. M., Him., prom., 1975, p. 50.

* * *

recenzie

* * * Advances in Epitaxy and Endotaxy, Selected Chemical Problems. **Progrese în epitaxie şi endotaxie. Probleme chimice selectate.**
Editat de H. G. Schneider şi V. Ruth în colaborare cu T. Kormány. Ed. Akadémiai Kiadó, Budapesta, 1976, 344 pag.

Scopul principal al acestei monografii este de a prezenta cercetările în domeniul epitaxiei şi endotaxiei efectuate pînă în decembrie 1973. Interesul tot mai mare arătat pentru aceste procese precum şi nevoia de a descrie fundamentul teoretic şi rezultatele experimentale în legătură cu formarea, structura şi proprietăţile filmelor subţiri, a justificat publicarea acestei cărţi noi.
Fenomenele de epitaxie şi endotaxie au atins un interes apreciabil, datorită importanţei lor în tehnologia semiconductorilor. Primul capitol al acestei cărţi este astfel legat de aspectul tehnologic şi de aspectele chimice care sînt implicate. Înţelegerea proceselor epitaxiei şi a endotaxiei, este acum o cerinţă necesară în domeniul microelectronicii. Aceste procese, precum şi tehnicile de depunere şi de precipitare bazate pe ele, pot deveni importante pentru viitor. Aspectele fundamentale ale diferitelor procese sînt date în acord cu mecanismele implicate. Sînt redate astfel, aplicaţiile, avantajele, dezavantajele şi detaliile pentru realizarea straturilor homoepitaxiale pe exemplul Si/Si şi GaAs/GaAs, precum şi pentru straturile heteroepitaxiale pe exemplul GaAs/A^{III} B^{V}, HgTe/CdTe şi Si/izolator. Aspectele chimice ale formării stratului endotaxial sau epitaxial prin oxidare, este important în multe domenii care folosesc tehnica filmelor subţiri. În acest capitol se descrie oxidarea tantalului ca un model de proces.
Procesele de depunere din faza de vapori, incluzînd reacţiile chimice în faza vapor şi/sau la substratul superficial sînt cunoscute ca procese CVD, care sînt tratate în capitolul al doilea al acestei cărţi. Este arătată astfel nuclearea eterogenă în sistemele CVD, termodinamica difuziei controlate CVD în sisteme multicomponente şi aplicarea acesteia la depunerea de Si epitaxial din amestecuri $SiCl_4 + H_2$, precum şi termodinamica creşterii cristalului. Capitolul al treilea al cărţii, cuprinde formarea straturilor epitaxiale de semiconductor prin evaporare şi interdifuziune sub condiţii izoterme. În acest capitol este expusă problema, pe exemplul de importanţă tehnologică al creşterii unui film de HgTe (compus A^{II} B^{VI}) pe un substrat de CdTe, cînd a fost expus în vapori de mercur. Este descrisă cinetica creşterii stratului de HgTe pe un substrat de CdTe obţinut sub diverse condiţii, în particular la un exces diferit al presiunii vaporilor de mercur. Sînt interpretate în continuare rezultatele experimentale şi teoretice.
Capitolul al patrulea al cărţii, tratează formarea filmelor semiconductoare, prin creşterea cristalului din topitură. Este discutată astfel, creşterea straturilor de compuşi A^{III} B^{V} prin metoda LPE.
Cînd o suprafaţă metalică este expusă la o atmosferă reactivă, se pot forma compuşi chimici care acoperă suprafaţa metalică cu un strat solid (exemplu: oxizi, sulfuri, carburi sau cloruri). Formarea unor astfel de straturi superficiale şi structura sau orientarea lor cristalografică nu depinde numai de materialele implicate ci şi de cristalografia suprafeţei metalice. Astfel, compuşii metalici superficial formaţi pot fi consideraţi ca straturi epitaxiale sau endotaxiale. Formarea unor astfel de straturi este prezentată în ultimul capitol al acestei cărţi.

M. V. POPA

GAVRIL NIAC

Cinetica formală a reacțiilor chimice cu concentrație variabilă de catalizator

I. Creșterea în timp a concentrației de catalizator

D.Ç. 541.124:542.97

Differential and integral kinetic equations are derived for homogenous reactions in which the catalyser concentration is a liniar function of time, and has no conversion dependence. The effect of stoping the catalyser addition at a certain time, on the conversion degree is discussed and a hyperbolical rise of the catalyser concentration is suggested in order to achieve a constant reaction rate.

În numeroase reacții catalitice omogene concentrația catalizatorului nu rămîne constantă, ci se modifică din diferite motive, cum ar fi producerea catalizatorului în cursul reacției (autocataliza), introducerea catalizatorului după un program dinainte stabilit, consumarea catalizatorului în reacții secundare cu substanțele prezente în amestecul de reacție (solventul sau impuritățile). Astfel de reacții se pot ivi atît în laborator, cît și în industrie, unde este uneori necesar să se controleze procesul prin adăugarea catalizatorului după un program; de asemenea, este de așteptat să se întîlnească astfel de situații în reacțiile enzimatice, datorită faptului că enzimele sînt supuse degradării în cursul reacțiilor pe care le favorizează.

Din aceste motive, în cele ce urmează se va deduce și se va discuta cinetica formală a reacțiilor cu concentrație variabilă de catalizator, în cazurile cele mai tipice.

Pentru a fixa ideile se va presupune o reacție chimică de forma:

$$A \rightarrow P$$

catalizată de catalizatorul C. Cinetica reacției — dacă se admite că reacția nu are loc în lipsa catalizatorului și că nu se acumulează catalizatorul în intermediari — va fi dată de legea vitezei:

$$-\frac{da}{dt} = k_c \cdot a \cdot c \qquad (1)$$

Această lege poate fi valabilă și în cazul în care la reacție participă mai multe molecule.

Concentrația c a catalizatorului poate varia în timp: *a)* independent de gradul de conversie ξ, sau *b)* dependent de acesta.

În acest din urmă caz este mai avantajos din punct de vedere matematic să se exprime concentrația c ca o funcție de ξ sau de a, și nu de timp. Întrucît atît cinetica reacțiilor catalitice omogene cu concentrație constantă de catalizator, cît și cinetica formală a reacțiilor autocatalitice este descrisă amănunțit în literatură [1, 2], se va acorda atenție reacțiilor în care concentrația catalizatorului crește și scade după legi simple, sau este rezultatul unor efecte combinate, fără a depinde direct de gradul de conversie.

1. Creșterea dependentă de gradul de conversie

1.1. *Autocataliza*

Dacă reacția este catalizată de unul dintre produșii de reacție, atunci se poate scrie:

$$c = a_0 - a = a_0 (1 - \xi) \qquad (2)$$

unde s-a notat cu indicele zero concentrația la $t = 0$, iar cu ξ — gradul de conversie a/a_0. Înlocuind aceasta în ecuația (1) se obține legea vitezei:

$$-\frac{da}{dt} = k_c \cdot a\ (a_0 - a) + k_c \cdot a \cdot c_0 \qquad (3)$$

care se poate integra în modul cunoscut [1], obținîndu-se concentrația netransformată din a la timpul t:

$$a_0 - a = c_0 \frac{1 - e^{(a_0 + c_0)\, k_c t}}{1 + \frac{c_0}{a_0} e^{(a_0 + c_0)\, k_c t}} \qquad (4)$$

Curbele $a = f(t)$ au un punct de inflexiune la $a_1 = (a_0 + c_0)/2$.

Astfel de reacții sînt cele de hidroliză a esterilor, a zaharurilor, halogenarea acetonei și altele.

1.2. *Reacții cu modificarea volumului*

Dacă în cursul reacției variază volumul sistemului, de exemplu datorită evaporării produșilor, cum este cazul reacției de dehidroclorurare a monoclorciclohexanului în prezență de $SnCl_4$, cînd hexena formată se elimină din sistem datorită temperaturii de fierbere mici în raport cu reactantul și catalizatorul [3], atunci legea vitezei trebuie scrisă folosind ca variabilă de reacție numărul de moli:

$$r = -\frac{dn_A}{dt} = k_c \cdot n_c \cdot \frac{n_A}{V} \qquad (5)$$

Dacă se admite că volumul scade liniar cu gradul de conversie ξ (sau în general este o funcție cunoscută de gradul de conversie), se poate scrie:

$$\xi \equiv \frac{n_A^\circ - n_A}{n_A^\circ} = \frac{V_0 - V}{V_0 - V_f} \tag{6}$$

unde s-a notat volumul inițial cu V_0, iar cel corespunzător terminării reacției cu V_f. Din definiția lui ξ (identitatea de mai sus) se pot afla n_A și dn_A:

$$n_A = n_A^\circ (1 - \xi) \tag{7}$$

și:

$$-dn_A = n_A^\circ d\xi \tag{8}$$

iar din egalitatea (6) volumul V:

$$V = V_0 (1 - \xi) + V_f \xi = V_0 - (V_0 - V_f)\xi \tag{9}$$

Prin înlocuirea acestora în ecuația (5) se obține legea vitezei în care figurează o singură funcție de timp: gradul de conversie ξ:

$$\frac{d\xi}{dt} = k_c \cdot n_c \cdot \frac{1 - \xi}{V_0 - (V_0 - V_f)\xi} \tag{10}$$

După separarea variabilelor și integrare între limitele 0 și ξ, respectiv 0 și t, se obține ecuația cinetică integrală:

$$(V_0 - V_f)\xi + V_f \ln \frac{1}{1 - \xi} = k_c \cdot n_c \cdot t \tag{11}$$

sau notînd:

$$\frac{V_0 - V_f}{V_0} = \nu \tag{12}$$

atunci ecuația se poate scrie:

$$\nu\xi + (1 - \nu) \ln \frac{1}{1 - \xi} = k_c c_0 t \tag{13}$$

$c_0 = n_c / V_0$ fiind concentrația inițială a catalizatorului.

Întrucît ν poate lua valori între 0 (cînd nu are loc nici o variație de volum) și 1 (cînd la terminarea reacției produșii se volatilizează complet), ordinul reacției se va situa între 1 și 0.

Rezultatele experimentale confirmă valabilitatea ecuației (13) în cazul reacției amintite.

2. Creșterea liniară a concentrației catalizatorului

2.1. *Ecuația cinetică*

Una dintre cele mai simple modalități de creștere a concentrației catalizatorului după program este creșterea liniară. Ea este indicată în unele reacții industriale puternic exoterme. În acest caz, concentrația catalizatorului se mărește cu viteză constantă $z = \frac{dc}{dt}$:

$$c = c_0 + z \cdot t \tag{14}$$

Dacă se admite că $c_0 = 0$, ecuația vitezei (1) se transformă în

$$-\frac{da}{dt} = k_c \cdot a \cdot z \cdot t \tag{15}$$

Integrarea acestei ecuații se poate face imediat, deoarece variabilele se separă ușor:

$$\ln \frac{a_0}{a} = \frac{k_c z}{2} t^2 \tag{16}$$

sau notînd $a/a_0 = \alpha = 1 - \xi$, se obține:

$$\alpha = e^{-\frac{k_c z \cdot t^2}{2}} \tag{17}$$

Viteza de reacție trece printr-un maxim, adică concentrația a are un punct de inflexiune, calculabil din condiția:

$$-\frac{d^2a}{dt^2} = 0 = k_c \cdot z \cdot a \left(1 - k_c \cdot z \cdot t_m^2\right) \tag{18}$$

Ultima egalitate se obține derivînd ecuația (15) și înlocuind din aceeași ecuație valoarea vitezei care apare în derivata a doua. Membrul doi al ecuației (18) este nul dacă paranteza este nulă, deci se poate calcula timpul t_m la care viteza are valoare maximă:

$$t_m = \frac{1}{\sqrt{k_c z}} \tag{19}$$

Introducînd o variabilă de timp adimensională $\tau = t/t_m$, ecuația (17) devine:

$$\alpha = e^{-\frac{\tau^2}{2}} \tag{20}$$

iar fracțiunea de substanță A netransformată la punctul de inflexiune, α_m:

$$\alpha_m = e^{-1/2} = 0{,}6065 \tag{21}$$

Gradul de conversie va fi dat de ecuația:

$$\xi = 1 - \alpha = 1 - e^{-\tau^2/2} \tag{22}$$

Această ecuație este valabilă pentru durata de timp în care se adaugă în mod continuu și constant catalizatorul. Curba descrisă de ecuația (22) este redată în figura 1 (curba continuă).

Valoarea vitezei maxime — importantă pentru a se putea asigura îndepărtarea sau aportul căldurii degajate sau consumate în cursul reacției — se poate afla și ea prin înlocuirea coordonatelor maximului de viteză (a punctului de inflexiune pe curba $a = f(t)$) în ecuația (15):

$$\left(-\frac{da}{dt}\right)_m = 0{,}6065 \frac{a_0}{t_m} = 0{,}6065 \sqrt{k_c \cdot z \cdot a_0} \tag{23}$$

sau, în coordonate α și τ, viteza $\rho = -\frac{d\alpha}{d\tau}$ va fi:

$$\rho_m = 0{,}6065 \tag{24}$$

Dacă adaosul de catalizator încetează la timpul t_c (sau τ_c), atunci din acest punct curba cinetică se poate afla dacă se integrează ecuația vitezei (15) cu concentrația constantă a catalizatorului c_c, care se poate exprima prin:

$$c_c = z \cdot t_c \tag{25}$$

Se obține legea vitezei:

$$-\frac{da}{dt} = k_c \cdot z \cdot t_c \cdot a \tag{26}$$

care, integrată între limitele a_c şi a, respectiv t_c şi t, duce la:

$$a = a_c \cdot e^{-k_c z t_c (t - t_c)} \tag{27}$$

sau, în coordonate α şi τ, la:

$$\alpha = \alpha_c \, e^{-\tau_c (\tau - \tau_c)} \tag{28}$$

Această ecuaţie va reda curba cinetică din punctul în care încetează adaosul de catalizator. Curbele întrerupte din figura 1 redau mersul reacţiei după ce s-a oprit adăugarea catalizatorului în locul indicat prin săgeată.

2.2. *Interpretarea curbelor cinetice*

2.2.1. *Adaosul continuu de catalizator pînă la sfîrşitul reacţiei*

Curba are o formă de S, cu punct de inflexiune la timpul cînd circa 40% din substanţa iniţială s-au transformat, timpul fiind:
$t_m = (k_c \cdot z)^{-1/2}$. Viteza maximă este în coordonatele a şi t:

$$\left(- \frac{da}{dt} \right)_m = 0{,}6065 \; k_c a_0 \, z t_m \tag{29}$$

La $t = 3t_m$ se atinge un grad de conversie de 99%, deci, la un timp de trei ori mai lung decît cel necesar pentru a se atinge viteza maximă, reacţia este practic terminată.

Această curbă se poate compara cu cea care s-ar obţine la adăugarea aceleiaşi cantităţi de catalizator, care s-ar consuma pînă la atingerea gradului de conversie de 99%, deodată, la început. În acest caz concentraţia catalizatorului $c = z \cdot t$ ar fi, deoarece $t = 3t_m$.

$$c_0 = 3z \cdot t_m \tag{30}$$

iar ecuaţia vitezei ar fi:

$$- \frac{da}{dt} = 3k_c \cdot t_m \cdot a \tag{31}$$

Pentru o astfel de cinetică viteza maximă este cea iniţială, la $t = 0$, cînd $a = a_0$.

$$\left(- \frac{da}{dt} \right)_{t=0} = 3k_c a_0 z \cdot t_m \tag{32}$$

Comparînd această viteză cu cea obţinută pentru punctul de inflexiune în cazul adaosului continuu de catalizator, cu ajutorul ecuaţiei (29) se constată că la adăugarea deodată a întregii cantităţi de catalizator, viteza maximă — şi deci şi degajarea sau absorbţia maximă de căldură pe unitatea de timp — este de 5 ori mai mare decît la adăugarea continuă. Se cîştigă, însă, timp prin scurtarea duratei de reacţie pînă la atingerea aceluiaşi grad de conversie.

Pentru a se putea face comparaţie cu curba cinetică din figura 1, se va scrie ecuaţia cinetică pentru c_0 dat de (30) şi se va trece la coordonatele α şi τ. Rezultatul este:

$$\alpha = e^{-3\tau} \tag{33}$$

Şi pentru această ecuaţie s-a trasat curba $\xi = f(\tau)$ (curba 6) tot în figura 1. Se vede că de data aceasta gradul de conversie de 99% se atinge la $t = 1{,}5 \; t_m$ sau

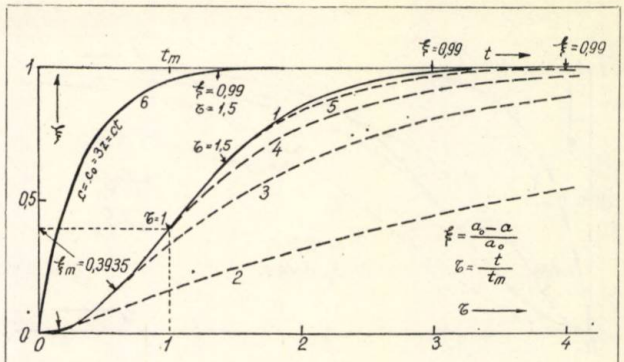


Fig. 1. Curbe cinetice în cazul creşterii liniare în timp a concentraţiei catalizatorului. Curbele întrerupte descriu cinetica după întreruperea adăugării de catalizator.

$\tau = 1{,}5$, adică durata reacţiei s-a redus la jumătate. În concluzie, pentru scurtarea duratei de reacţie la jumătate, preţul care se cere plătit prin adăugarea de la început a întregii cantităţi de catalizator este o viteză iniţială dezavantajoasă, de cinci ori mai mare decît viteza maximă la adaosul continuu.

2.2.2. *Oprirea adăugării catalizatorului după un anumit timp.*

Curbele întrerupte din figura 1, care corespund reacţiei după oprirea adăugării catalizatorului, se situează sub curba continuă, arătînd că viteza reacţiei este mai mică după încetarea adăugării de catalizator, ceea ce este de aşteptat. Totuşi, merită a fi semnalat faptul că dacă întreruperea se face la $\tau = 1{,}5$, după timpul $\tau = 3$, la care pe curba continuă s-a atins gradul de conversie de 99%, pe această curbă întreruptă se atinge o conversie destul de avansată, de 96,5%, iar dacă se lungeşte timpul de reacţie cu o treime ($\tau = 4$) se atinge şi pe această curbă gradul de conversie de 99%. Cu alte cuvinte, se poate economisi jumătate din cantitatea de catalizator, ceea ce duce la lungirea duratei de reacţie cu 1/3, fără a mări viteza maximă de reacţie.

2.2.3. *Viteze diferite de adăugare pentru aceeaşi cantitate totală de catalizator*

În acest caz vor diferi şi timpii t_c la care se termină adăugarea de catalizator. Se poate scrie deci:

$$c = z_1 t_{1c} = z_2 t_{2c} \tag{34}$$

În mod automat se modifică şi valoarea lui t_m, deci dacă se foloseşte reprezentarea în funcţie de τ, trebuie să se ţină seamă de acest fapt.

În cele ce urmează s-a ales drept referinţă curba *1+4* din figura 1, la care se termină adăugarea de catalizator la t_m. Deci, $t_{1c} = t_{1m}$. Viteza reacţiei a doua s-a ales astfel încît $t_{2c} = 0{,}6 \cdot t_{2m}$. Din această condiţie se poate afla raportul:

$$m = \frac{t_{1c}}{t_{2c}} \tag{35}$$

care arată de cîte ori se termină mai repede adăugarea de catalizator în reacţia a 2-a decît în prima. Ţinînd

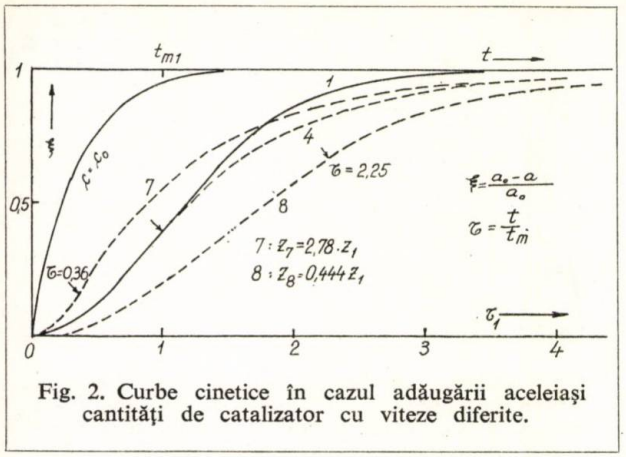


Fig. 2. Curbe cinetice în cazul adăugării aceleiaşi cantităţi de catalizator cu viteze diferite.

seamă de cele arătate se obţine:

$$m \cdot t_{2c} = t_{1m} \quad \text{şi} \quad t_{2c} = \frac{t_{1m}}{m}$$

iar:

$$m = \frac{1}{0,6^2} = 2,78 \tag{36}$$

În acest caz, calculele se reduc la înmulţirea cu un factor constant (0,6) a tuturor punctelor de pe curbele combinate (1 + 3) din figura 1. Curba astfel obţinută, împreună cu cea de referinţă, s-a trasat în figura 2 (curba *7*).

În mod asemănător s-a ales şi o viteză de adăugare a catalizatorului mai mică decît cea de referinţă cu un factor de 2,25; curba rezultată s-a trasat, de asemenea, în figura 2 (curba *8*).

Comparînd aceste curbe, se observă că o dată cu creşterea vitezei de adăugare a catalizatorului creşte conversia la orice valoare a timpului scurs de la începutul reacţiei, dar deosebirea de curba de referinţă devine mică la timpul $t = 4 \cdot t_{1m}$ sau $\tau = 4$ (99,5% faţă de 97%). Pe curba care corespunde vitezei mai lente de adăugare a catalizatorului (curba *8*) se atinge gradul de conversie de 97% într-un timp de 1,5 ori mai lung decît în reacţia de referinţă. În aceeaşi proporţie se micşorează, însă, şi viteza maximă. Alegerea regimului celui mai potrivit trebuie să se facă ţinînd seamă de preţul catalizatorului, de timpul disponibil pentru reacţie (sau de dimensiunea vaselor de reacţie) şi de sistemul de răcire sau de încălzire existent. Aceşti factori pot fi optimizaţi pe baza celor menţionate.

3. Viteză constantă de reacţie

Din punct de vedere tehnologic este avantajos să se lucreze cu viteză constantă de reacţie, deoarece în acest caz este constantă şi viteza cu care se degajă sau se absoarbe căldura de reacţie. În principiu, trebuie să se pornească cu un adaos iniţial de catalizator de concentraţie c_0, care va determina o viteză iniţială r_0. Aceasta din urmă se poate menţine pe tot parcursul reacţiei, dacă se contrabalansează scăderea concentraţiei reactantului A prin creşterea concentraţiei de catalizator. Modul cum trebuie să crească concentraţia de catalizator se poate afla din condiţia:

$$r_0 = \left(-\frac{da}{dt} \right)_0 = k_c a_0 c_0 = k_c a \, (c_0 + c(t)) \tag{37}$$

Concentraţia reactantului a, datorită condiţiei impuse de viteza constantă, scade liniar cu timpul t, şi anume:

$$a = a_0 - r_0 t \tag{38}$$

Introducînd această valoare în ecuaţia precedentă (37), se obţine:

$$r_0 = k_c \, (a_0 - r_0 t) \, (c_0 + c(t)) \tag{39}$$

De aici se poate afla $c(t)$:

$$c\,(t) = \frac{r_0}{k_c \, (a_0 - r_0 t)} - c_0 \tag{40}$$

sau, după înlocuirea lui $r_0 = k_c \, a_0 c_0$ şi simplificare:

$$c\,(t) = \frac{c_0^2 k_c t}{1 - k_c c_0 t} \tag{41}$$

Concentraţia totală de catalizator va fi:

$$c = c_0 + c\,(t) = \frac{c_0}{1 - k_c c_0 t} \tag{42}$$

Pentru reprezentarea grafică este mai avantajos să se treacă la coordonate adimensionale. Concentraţia de catalizator se va exprima prin:

$$\gamma = \frac{c}{c_0} \tag{43}$$

iar pentru timp se poate lua fracţiunea din timpul total de reacţie. Deoarece, însă, viteza de reacţie este constantă, această fracţiune de timp este egală şi cu fracţiunea de substanţă transformată, adică cu gradul de conversie. Din ecuaţiile (38) şi (37) se vede că:

$$\frac{a}{a_0} = \alpha = 1 - \frac{r_0 t}{a_0}$$

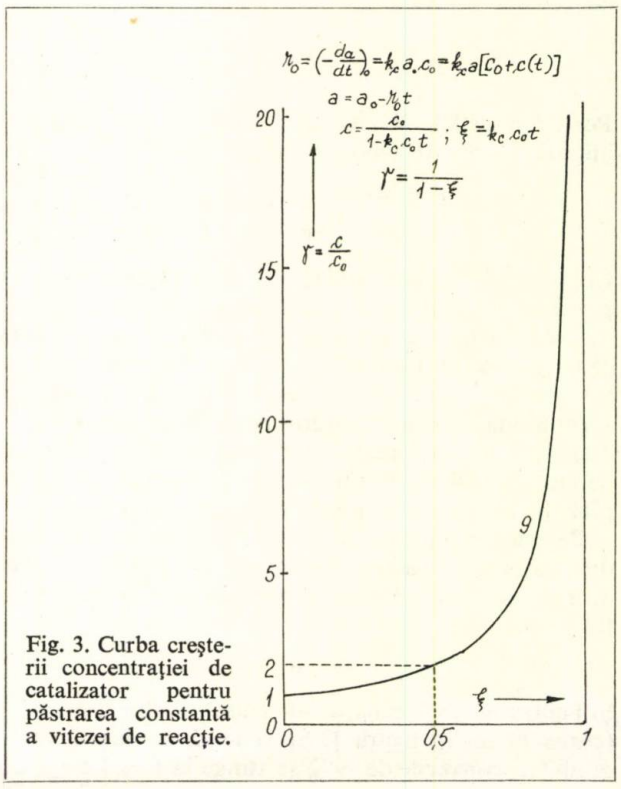


Fig. 3. Curba creşterii concentraţiei de catalizator pentru păstrarea constantă a vitezei de reacţie.

au:

$$1 - \alpha = \xi = \frac{r_0 t}{a_0} = k_c c_0 t \qquad (44)$$

şi, în final:

$$\gamma = \frac{1}{1 - \xi} \qquad (45)$$

Panta acestei curbe este:

$$\frac{d\gamma}{d\xi} = \frac{1}{(1 - \xi)^2} \qquad (46)$$

În momentul $t = 0$ ($\xi = 0$) panta este 1. Ea tinde spre infinit cînd gradul de conversie tinde spre 1. Acest lucru derivă din alura hiperbolică a curbei $\gamma(\xi)$. Înseamnă că viteza de adăugare a catalizatorului este $k_c c_0$ la început şi creşte foarte mult în continuare. Curba redată de ecuaţia (5) este reprezentată în figura 3.

Pentru a compara mersul reacţiei condusă în acest fel cu cel în care se adaugă catalizatorul cu viteză constantă, s-a presupus că în cazul adăugării constante s-a mers pînă la punctul de inflexiune al curbei (combinaţia *1*+*4* pe fig. 1), cantitatea de catalizator fiind în total $c_t = 1$. În figura 4, curba *10*, s-a reprezentat această curbă alături de cea obţinută, dacă jumătate din cantitatea totală de catalizator se adaugă de la început, cealaltă jumătate după programul dat de ecuaţia (45) sau de curba din figura 3. Se vede că la timpul opririi adaosului de catalizator $\tau = 1$, conversia în cazul vitezei constante de reacţie este cu 25% mai mare decît în cazul vitezei constante de adăugare a catalizatorului (grad de conversie 0,5, faţă de 0,4). În plus, viteza constantă a reacţiei este doar de 0,5, faţă de viteza maximă pe curba *1* de 0,607. Dacă reacţia este, însă, lăsată să decurgă din acest punct fără alt adaos de catalizator, avantajul obţinut în ceea ce priveşte decalajul gradului de conversie se diminuează. Dacă se opreşte, însă, adaosul de catalizator la gradul de conversie de 40%, atunci se poate face o economie de catalizator de 15%, păstrînd practic acelaşi avantaj în ceea ce priveşte decalajul gradului de conversie.

O altă situaţie interesantă este aceea în care dreapta corespunzătoare vitezei constante de reacţie se duce tangentă la curba *1*. În acest caz viteza constantă a reacţiei este de numai 0,45, faţă de 0,607 pentru reacţia cu adaos constant de catalizator, ceea ce înseamnă

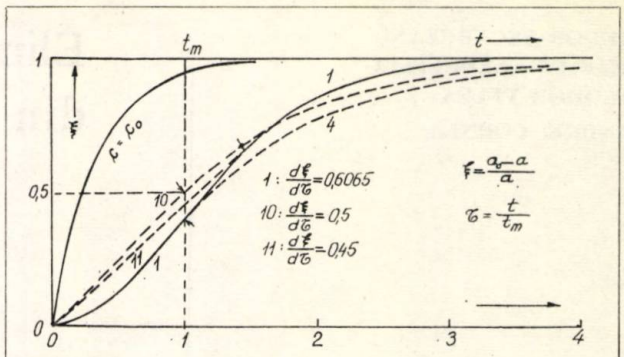


Fig. 4. Curbe cinetice combinate: creşterea hiperbolică a concentraţiei de catalizator pînă la un punct indicat de săgeată şi păstrarea constantă a acestei concentraţii în continuare.

un control mai bun al reacţiei sub aspect termic, şi în acelaşi timp în momentul atingerii curbei *1* cantitatea de catalizator adăugată după program hiperbolic este cu 10% mai redusă decît în cazul programului liniar de adăugare (curba *11*).

4. Concluzii

În unele cazuri este indicat să se adauge catalizatorul după un program. Adăugarea liniară a catalizatorului reduce viteza de degajare a căldurii. Operarea în regim de reacţie cu viteză constantă este mai avantajoasă atît în ce priveşte consumul de catalizator, cît şi controlul termic al reacţiei. Cîştigul de timp obţinut cu programare hiperbolică nu este mare faţă de cazul celei liniare, decît la conversii mici. La conversii mari pare să fie avantajos să se opereze adăugînd catalizatorul cu viteză constantă. Prin urmare, trebuie luată în considerare şi varianta unui adaos iniţial de catalizator, urmat de un program hiperbolic şi continuat cu unul liniar de adăugare a catalizatorului.

La adăugarea unei cantităţi de catalizator la timpul $t = 0$, trebuie avut grijă ca acesta să fie suficient de diluat, pentru a nu ambala local reacţia.

Bibliografie

1. Jungers, J. C., Cinetique chimique appliqué, Ed. Technip., Paris, 1955, p. 82.
2. Niac, G. şi Schönberger, E., Chimie fizică, 3, Ed. tehnică, Bucureşti, 1970, p. 338.
3. Delmon, B., Giraud, A., şi Leprince, P., C.R. Acad. Sci. Paris, **224**, 1957, p. 1920.

* * *

Bibliografie; continuare la art. S. Raseev, p. 319

Bibliografie

1. Atkins, R. S. Hydrocarbon Processing, **49**, nr. 11, 1970, p. 127—130.
2. Emmett, P. H., Catalysis, VI. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1958, p. 104.
3. Hanson, K. L. şi Engel, A. I., Ch. E. Journ., nr. 3, 1967, p. 260.
4. Koptiug, V. A. Izomerizaţia aromaticeshie soedinenii, Moscova, 1962.
5. Lawrance, P. I., Rolings, A. Al VII-lea Congres mondial al petrolului, IV, Mexico-City 1967, Ed. Moscova, 1971, p. 143.
6. Mullarkey, J. P., J. Chem. News, Londra, nr. 9, 1969, p. 35—42.
7. Olteanu, B. Petrol şi gaze, **25**, nr. 1, 1974, p. 38.
8. Pitss, P. M., Connor, J. E., Leum, L. N., Ind. Eng Chem., **47**, april. 1955, p. 770
9. Ranby, B. G., Jansson, I. K. Al VI-lea Congres mondial al petrolului, Sec. IV, Frankfurt am Main, 1963, p. 28.
10. Raşeev, S., Olteanu, B., Rev. chim., **28**, nr. 2, 197[illegible], p. 111.

TUDOR SEGĂRCEANU
MARIUS VLĂDULESCU
TEODOR VELEA
ANDREI CORNEA

Eliminarea plumbului și a cuprului din soluții clorhidrice cu cadmiu

D.C. 669.44:669.53

The authors have studied the possibilities of eliminating the lead and copper from the hydrochloric solutions resulting from the hydrometallurgical processing of the volatile powders from the fabrication of lead and zinc.
Techniques based on precipitation with sulphides and cementation with cadmium powder and bands have been tested. As concerns the cementation of lead with cadmium powder, there is an optimum reaction time for a given solution and working agent.
The purification by cementation is superior to that obtained by precipitation with sulphides due to the higher elimination yields, the higher reaction speed and operation without heating. The best results are obtained with cadmium bands in stirring vessels.

La obținerea industrială a cadmiului prin diferite procedee [4, 5, 8, 13], în fazele intermediare între materia primă și metalul-lingou rezultă soluții de cadmiu care conțin încă numeroase impurități, cum ar fi: Cu, Pb, Tl, In, As, Zn, Fe etc. Astfel, la obținerea cadmiului din prafurile volatile din metalurgia zincului și a plumbului [13], după leșierea prafurilor se obține o soluție diluată în cadmiu, puternic impurificată. Soluția respectivă poate fi supusă unei prime purificări prin absorbția cationilor pe coloane de schimbători de ioni puternic acizi, tip CS3, [15], și eluate cu soluție de clorură de sodiu. Eluatul se îmbogățește în cadmiu de 40—50 ori, iar datorită faptului că se elueză primul o fracție de impurități sînt eliminate. Soluțiile de cloruri astfel obținute mai conțin încă cupru și plumb în concentrații de 10^{-2} — 10^{-1}g/l, suficient de mari pentru a crea dificultăți în fazele următoare ale procesului. Ionii de Cu^{2+} și Pb^{2+} fiind mai electropozitivi decît cadmiul, la cementarea cu praf de zinc trec aproape integral în buretele de cadmiu, fiind în unele cazuri necesară o purificare suplimentară a acestora [8]. Plumbul în general se elimină la dizolvarea buretelui cu acid sulfuric, iar cuprul trece numai parțial în soluția sulfurică [4, 8, 13.] În cazul în care buretele obținut nu se mai trece în soluție sulfurică și se topește în prezență de hidroxid de sodiu, este necesară o eliminare mai avansată a plumbului și cuprului.

Purificarea soluțiilor se poate face cu cărbune activ [5] cu sulfuri [1], cu schimbători de ioni iminocarboxilici [3] sau puternic acizi [15], prin cementare continuă în soluții diluate [2], prin extracție cu solvenți [8], prin depunere la densități mici de curent [5], prin cementări selective [5, 8], prin precipitări selective funcție de *p*H [5].

În această lucrare au fost studiate procesele de precipitare cu sulfuri și prin cementare din mediu de cloruri.

Precipitarea cu sulfuri se bazează pe diferența produselor de solubilitate a diverselor sulfuri din soluțiile de cadmiu. Condiția de precipitare a unui ion M_1^{2+} cu o sulfură M_2S este ca între produsele de solubilitate să existe relația $K_{ps_1} < K_{ps_2}$. Această condiție este îndeplinită bine de Cu^{2+} în prezența de Cd și numai parțial de către Pb^{2+}, după cum se vede în tabelul 1.

Tabelul 1

PRODUSUL DE SOLUBILITATE AL UNOR SULFURI

Nr. crt.	Reacția	K_{ps}	Date bibliografice
1	$Fe^{2+} + S^{2-} = FeS$	$3{,}8 \cdot 10^{-20}$	[11]
2	$2Tl^{+} + S^{2-} = Tl_2S$	$4{,}5 \cdot 10^{-23}$	[12]
3	$Zn^{2+} + S^{2-} = ZnS$	$7{,}4 \cdot 10^{-27}$	[11]
4	$Cd^{2+} + S^{2-} = CdS$	$3{,}6 \cdot 10^{-29}$	[11]
5	$Pb^{2+} + S^{2-} = PbS$	$1{,}1 \cdot 10^{-29}$	[11]
6	$Cu^{2+} + S^{2-} = CuS$	$4 \cdot 10^{-38}$	[11]
7	$2Ag^{+} + S^{2-} = AgS$	$1{,}6 \cdot 10^{-49}$	[11]

În cazul folosirii ca agenți de precipitare a sulfurii de amoniu și a sulfurii de zinc, datorită concentrației mari de cadmiu, au loc întîi reacțiile:

$$Cd^{2+} + ZnS = CdS + Zn^{2+} \quad (1)$$

$$Cd^{2+} + (NH_4)_2S = CdS + 2NH_4^{+} \quad (2)$$

și numai în mică parte are loc formarea PbS și CuS în concentrații mult mai mici.

După formarea CdS au loc reacţiile:

$$CdS + Cu^{2+} = CuS + Cd^{2+} \quad (3)$$

$$CdS + Pb^{2+} = PbS + Cd^{2+} \quad (4)$$

Evident, în cazul folosirii directe a CdS au loc reacţiile (3) şi (4). Din punct de vedere formal concentraţia remanentă de ioni liberi de Cu^{2+} şi Pb^{2+} va fi:

$$[Cu^{2+}] = \frac{K_{ps_{CuS}}}{K_{ps_{CdS}}} \cdot \frac{\gamma^{\pm}_{Cu^{2+}S^{2-}}}{\gamma^{\pm}_{Cd^{2+}S^{2-}}} \cdot [Cd^{2+}] = 1{,}11 \times 10^{-7}[Cd^{2+}] \quad (5)$$

$$[Pb^{2+}] = \frac{K_{ps_{PbS}}}{K_{ps_{CdS}}} \cdot \frac{\gamma^{\pm}_{Pb^{2+}S^{2-}}}{\gamma^{\pm}_{Cd^{2+}S^{2-}}} \cdot [Cd^{2+}] = 3{,}05 \times 10^{-1}\ [Cd^{2+}] \quad (6)$$

unde $\gamma^{\pm}$ este coeficientul mediu de activitate.

Raportul coeficienţilor de activitate poate fi aproximat cu 1, considerînd că este funcţie de tăria ionică a soluţiei şi de sarcinile anionului şi cationului, conform relaţiei lui Güntelberg [14].

Conform relaţiei (6) este de aşteptat ca separarea Pb^{2+} în faza solidă să se facă mai degrabă prin coprecipitare. De altfel, la concentraţia de ioni clor existentă în soluţie plumbul este puternic complexat, el putînd exista în speciile ionice Pb^{2+}, $PbCl^{+}$ şi $PbCl_4^{2-}$ conform reacţiilor [10]:

$$PbCl_2 = PbCl^{+} + Cl^{-} \quad K_1 = 3{,}53 \quad (7)$$

$$PbCl^{+} = Pb^{2+} + Cl^{-} \quad K_2 = 2{,}7 \times 10^{-2} \quad (8)$$

$$PbCl_2 + 2Cl^{-} = PbCl_4^{2-} \quad K_3 = 0{,}9 \times 10^{-3} \quad (9)$$

astfel încît concentraţia de ioni de plumb în soluţie va fi:

$$[Pb^{2+}] = \frac{[Pb]_{total}}{[10{,}50\,[Cl^{-}]^2 + 8{,}57 \cdot 10^{-5}\,[Cl^{-}]^4 - 0{,}283\,[Cl^{-}]} \quad (10)$$

Neglijînd coeficienţii de activitate, aceasta înseamnă că într-o soluţie 1 N de ioni de Cl^{-} şi la o concentraţie de plumb de 10^{-3}M, concentraţia $[Pb^{2+}] = 10^{-4}$M şi, deci, ionii de Pb^{2+} nu vor putea precipita sub formă insolubilă de tip PbA, pentru care $K_{ps_{PbA}} \geqslant 10^{-8}$, cum este, de exemplu cazul precipitării cu ioni de SO_4^{2-}. În medii de cloruri, specia ionică predominantă va fi $PbCl^{+}$ şi concentraţia finală a plumbului la orice fel de precipitări va fi cu cel puţin un ordin de mărime mai mare decît este de aşteptat.

De altfel echilibrul reacţiilor (5) şi (6) trebuie completat şi cu influenţa acidităţii mediului, redată prin reacţiile:

$$CuS + 2H^{+} = Cu^{2+} + H_2S \quad (11)$$

$$PbS + 2H^{+} = Pb^{2+} + H_2S \quad (12)$$

şi ţinînd cont de

$$K_{H_2S} = \frac{[H^{+}]^2\,[S^{2-}]}{[H_2S]} = 6{,}62 \cdot 10^{-22} \quad [11]$$

şi neglijînd activităţile, rezultă:

$$[Cu^{2+}] = \frac{[H^{+}]^2}{[H_2S]} \cdot \frac{K_{ps_{CdS}}}{K_{H_2S}} = 1{,}655 \cdot 10^{-16} \quad (13\ a)$$

$$[Pb^{2+}] = \frac{[H^{+}]^2}{[H_2S]} \frac{K_{ps_{PbS}}}{K_{H_2S}} = 1{,}6 \cdot 10^{-8} \quad (13\ b)$$

Deci, echilibrul final va fi condiţionat de aciditatea soluţiei. În realitate, concentraţiile finale sînt mult mai mari decît cele teoretice, deoarece pe suprafaţa particulelor de CdS se formează pelicule de CuS mai greu solubile şi agentul de precipitare nu poate reacţiona complet.

În cazul cementării procesul este condiţionat în linii mari de diferenţa potenţialelor de descărcare. Astfel, pentru ca un ion M_1^{Z+} să fie precipitat de un metal M_2 condiţia necesară este:

$$\varepsilon^0_{M_1 Z+/M_1} > \varepsilon^0_{M_2 Z+/M_2}$$

echilibrul stabilindu-se cînd

$$\varepsilon_{M_1 Z+/M_1} = \varepsilon_{M_2 Z+/M_2},$$

unde:

ε^0 este potenţial standard;
ε — potenţial oarecare la echilibru [8, 9].

Precipitarea Pb^{2+} şi Cu^{2+} cu Cd are loc conform reacţiilor:

$$Pb^{2+} + Cd = Pb + Cd^{2+} \quad (14)$$

$$Cu^{2+} + Cd = Cu + Cd^{2+} \quad (15)$$

Cunoscînd potenţialele standard de descărcare ale Cu^{2+}, Pb^{2+} şi Cd^{2+} ca fiind + 0,337 V, — 0,126 V şi, respectiv, — 0,404 V şi punînd condiţia de echilibru al potenţialelor, rezultă concentraţia teoretică de echilibru:

$$[Pb^{2+}] = [Cd^{2+}] \cdot 10^{-\frac{\varepsilon^0_{Pb^{2+}/Pb} - \varepsilon^0_{Cd^{2+}/Cd}}{0{,}029}} = [Cd^{2+}] \cdot 10^{-4{,}17} \quad (16)$$

$$[Cu^{2+}] = [Cd^{2+}] \cdot 10^{-\frac{\varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu} - \varepsilon^0_{Cd^{2+}/Cd}}{0{,}029}} = [Cd^{2+}] \cdot 10^{-25{,}55} \quad (17)$$

Aceste concentraţii, evident, nu sînt atinse, în primul rînd, datorită blocării suprafeţei cadmiului cu produse de cementare. Şi aici trebuie notat că, cel puţin în cazul plumbului, echilibrul este influenţat de reacţia:

$$Pb + 2H^{+} = Pb^{2+} + H_2 \quad (18)$$

În general, hidrogenul se descarcă cu o supratensiune mare de plumb, dar aceasta este în funcţie de starea metalului şi are o valoare mai scăzută pe cementul fin de plumb. De asemenea, în cazul unei cantităţi insuficiente de Cd, concentraţia finală de Pb^{2+} este condiţionată şi de reacţia:

$$Pb + Cu^{2+} = Pb^{2+} + Cu \quad (19)$$

După cum se observă prin compararea relaţiilor (5) şi (6) şi (16) şi (17), îndepărtarea plumbului şi cuprului este mai avansată în cazul cementării, în

comparaţie cu procedeul prin precipitare. Trebuie menţionat în final că randamentul de cementare este influenţat şi de activitatea pulberii de cadmiu, care este în funcţie de structura cristalină, mărimea şi forma granulelor, precum şi de puritate. De asemenea, supratensiunea de descărcare a hidrogenului pe cadmiu, care are valori apreciabile (pînă la 1 V) [5] este influenţată atît de starea metalului, cît şi de eventuala prezenţă a unor agenţi tensioactivi.

În continuare se prezintă experimentările privind purificarea de ioni de Pb^{2+} şi de Cu^{2+} a soluţiilor clorhidrice de cadmiu prin tratare cu sulfuri şi prin cementare cu cadmiu.

Partea experimentală

Lucrările experimentale au fost efectuate asupra unei soluţii reprezentative de cloruri avînd compoziţia (g/l): Cd = 28,2; Zn = 4,2; Fe = 0,6; Pb = = 0,224; Cu = 0,048; Na = 4; Cl = 28,2; şi aciditatea 0,32 N. Probele s-au efectuat în vase cu agitare încălzite. Ca reactivi s-au folosit: sulfură de amoniu, sol. 20%, sulfură de cadmiu şi sulfură de zinc 99%, burete de cadmiu măcinat 98%, pulbere electrochimică de cadmiu 99% şi benzi de cadmiu de puritate 99,9%.

Determinările au fost efectuate prin metoda polarografică şi prin absorbţie atomică de masă.

Ca parametri variabili s-au urmărit: timpul, temperatura şi excesul de reactivi. Rezultatele obţinute la purificare cu sulfuri sînt prezentate în figurile 1 şi 2, la purificare cu burete de cadmiu măcinat în figurile 3—7, la purificare cu pulbere electrochimică în figurile 8—10, iar cu benzi de cadmiu în figurile 11 şi 12.

Interpretarea rezultatelor

Precipitarea cu sulfuri

Purificarea soluţiilor prin precipitare cu sulfuri decurge conform reacţiilor (1 — 4), (11) şi (12). Viteza de reacţie este determinată de formarea straturilor exterioare de CuS şi PbS, astfel că în condiţiile unei agitări energice difuziunea internă este cinetic relevantă. Astfel, timpul şi temperatura influenţează pozitiv randamentul de eliminare. După cum era de aşteptat, eliminarea plumbului (fig. 1) este slabă, iar pentru eliminarea cuprului sînt necesare excese mari

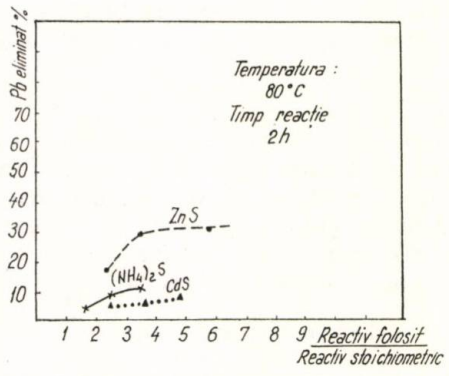


Fig. 1. Eliminarea plumbului funcţie de excesul de reactiv folosit.

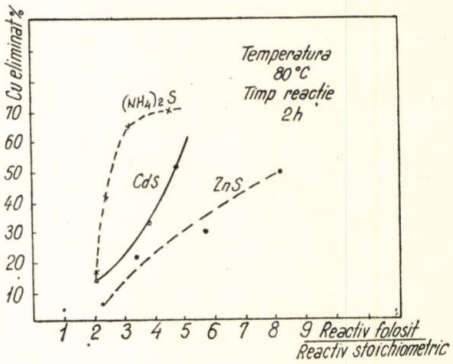


Fig. 2. Eliminarea cuprului funcţie de excesul de reactiv folosit.

de reactivi. Folosirea unor excese prea mari de reactivi nu este de dorit, deoarece sulfurile de cadmiu şi cupru sînt foarte greu solubile necesitînd tratamente speciale pentru recuperarea cadmiului [8].

În aceste condiţii, metoda purificării prin cementare apare ca mai eficientă şi mai avantajoasă.

Purificarea prin cementare cu pulbere de cadmiu

Procesul de cementare decurge printr-un mecanism în etape [5], determinantă de viteză fiind difuziunea internă a ionilor de cadmiu prin stratul de cement format.

Este rezonabil să se considere că iniţial are loc, mai ales, cementarea cuprului şi abia apoi descărcarea plumbului şi hidrogenului.

Analizînd influenţa timpului asupra randamentului de cementare a plumbului (fig. 3), se observă că există o valoare optimă pentru anumite condiţii date. Aceasta se datoreşte desigur, reacţiilor (14) şi (18), precum şi reacţiei de descărcare a hidrogenului:

$$Cd + H^+ = Cd^{2+} + 1/2\ H_2 \qquad (20)$$

După cum se observă din figura 7, pînă la un exces de cadmiu de 5/1, în soluţie trec mai mulţi ioni de cadmiu decît corespunzător reacţiei de cementare. De altfel, este cunoscut faptul că prezenţa plumbului şi cuprului creează micropile care determină o dizolvare accelerată a cadmiului. După formarea cementului Cu — Pb, în absenţa unui exces de cadmiu disponibil, dizolvarea plumbului va fi accelerată de prezenţa cuprului. Pe aceste baze se poate explica şi influenţa temperaturii, care amplifică atît reacţia de dizolvare a cadmiului, cît şi a plumbului, scăzînd randamentul de purificare (fig. 5). Eliminarea cuprului, cel mai electropozitiv din sistem, este influenţată favorabil atît de temperatură, cît şi de timpul de reacţie. (fig. 4 şi 6). Inversarea influenţei temperaturii la excese mici de cadmiu poate fi atribuită creşterii cu temperatura a vitezei de consumare a cadmiului prin descărcarea hidrogenului, astfel încît pulberea de cadmiu se consumă înainte de a se termina cementarea cuprului.

În toată această discuţie trebuie ţinut cont că la cantităţile de cadmiu folosite pentru purificare *p*H-ul soluţiei variază practic foarte puţin între începutul şi sfîrşitul procesului.

Utilizînd pulbere de cadmiu obţinută prin depunere electrochimică, cu activitate mai mare, în aceleaşi condiţii de aciditate, temperatură şi timp de reacţie, randamentul de cementare este mai mare. Din alura curbelor trasate în figurile 8 şi 9 se remarcă o influenţă diferită a creşterii *p*H-lui asupra cementării ionilor de Pb^{2+} şi Cu^{2+}.

La creşterea *p*H-lui încep să se formeze pe granulele de cadmiu pelicule de hidroxizi care împiedică accesul ionilor de Pb^{2+} şi Cu^{2+} la suprafaţă. Pe de altă parte, scăderea concentraţiei de ioni de hidrogen micşorează simţitor dizolvarea cadmiului datorită acidităţii. Ionii de Pb^{2+}, fiind mai voluminoşi faţă de cei de cupru (rază ionică efectivă ~ 1,38 Å pentru Cu^{2+} şi ~ 1,51 Å pentru Pb^{2+} [14], ajung mai greu la suprafaţă. Creşterea în continuare a *p*H-lui duce la eliminarea ionilor de Pb^{2+} prin hidroliză sau prin înglobarea în produse de hidroliză, astfel că la *p*H ~ 6 plumbul este practic eliminat (fig. 8). În cazul cuprului (fig. 9), într-un prim interval, creşterea *p*H-lui favorizează eliminarea sa pentru ca mai apoi, datorită îngroşării stratului de hidroxizi de pe suprafaţa cadmiului, randamentul să scadă uşor, cuprul datorită razei ionice mai mici fiind mai greu reţinut prin coprecipitare. De asemenea, din figura 10 se observă că la *p*H ~ 6 o cantitate apreciabilă de ioni de Cd^{2+} precipită.

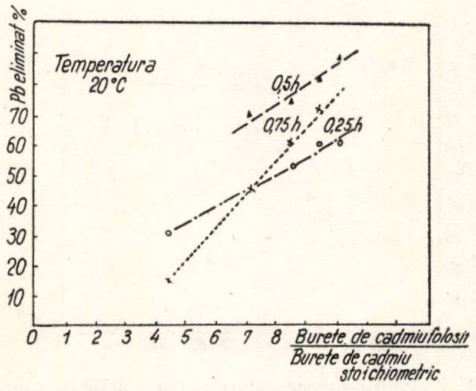


Fig. 3. Procentul de eliminare a Pb funcţie de excesul de burete şi timpul de reacţie.

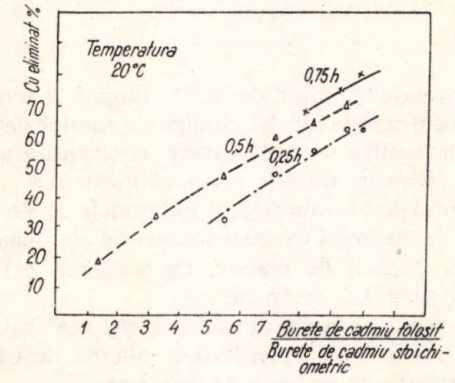


Fig. 4. Procentul de eliminare a Cu funcţie de excesul de burete şi timpul de reacţie.

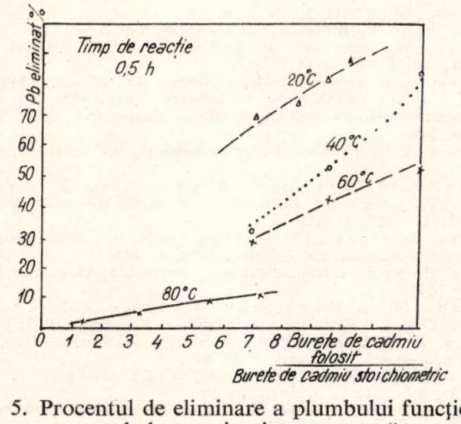


Fig. 5. Procentul de eliminare a plumbului funcţie de excesul de reactiv şi temperatură.

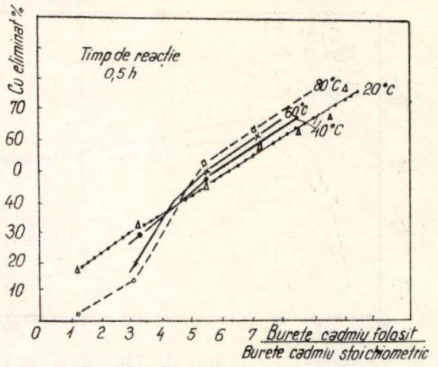


Fig. 6. Procentul de îndepărtare a Cu funcţie de excesul de burete şi temperatură.

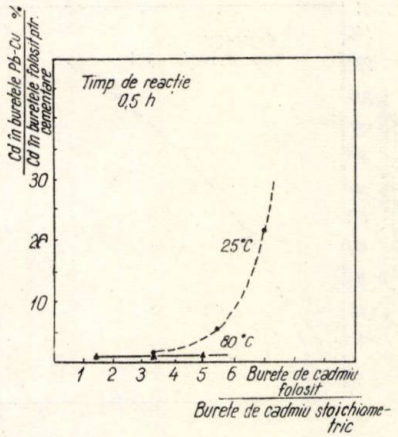


Fig. 7. Cadmiul rămas în buretele Pb—Cu funcţie de excesul de burete şi timpul de reacţie.

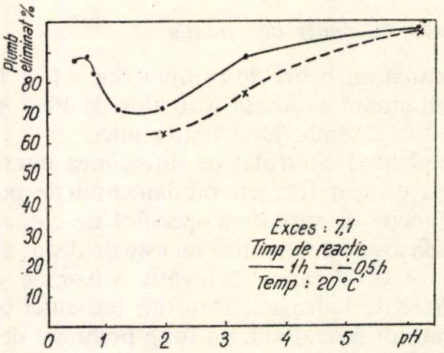


Fig. 8. Variaţia procentului de eliminare a plumbului funcţie de *p*H.

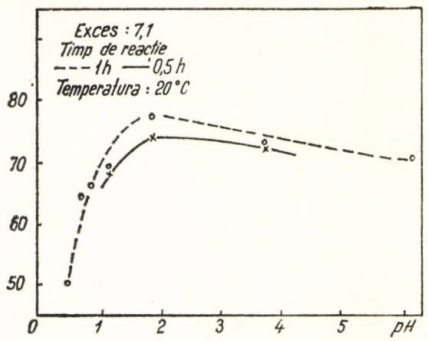


Fig. 9. Variația procentului de eliminare al cuprului funcție de *p*H.

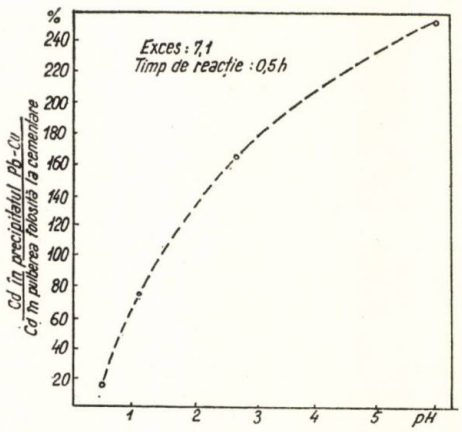


Fig. 10. Cadmiul rămas în precipitatul Pb—Cu funcție de *p*H.

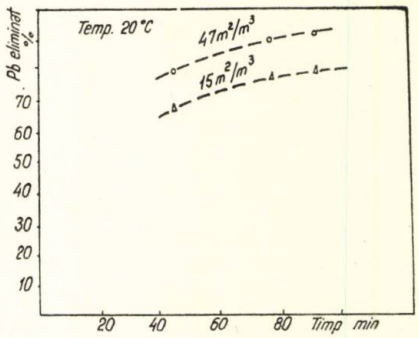


Fig. 11. Procentul de eliminare al Pb funcție de timp.

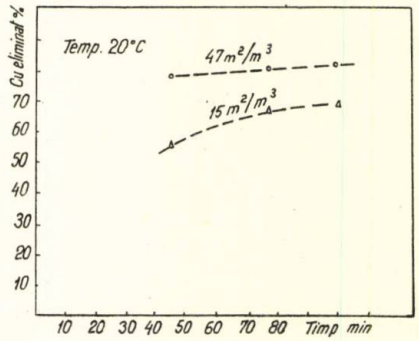


Fig. 12. Procentul de cementare al Cu funcție de timp.

Purificarea cu benzi de cadmiu

Purificarea cu benzi de cadmiu (fig. 11 și 12) permite o eliminare avansată a ionilor de Pb^{2+} și Cu^{2+}, pierderile de cadmiu fiind foarte mici.

Procesul fiind controlat de difuziunea internă prin stratul de cement format, randamentul de purificare este în funcție de suprafața specifică de contact și de timp. Ridicarea temperaturii nu este de dorit, deoarece se produce accelerarea dizolvării benzii de cadmiu, cu degajare de hidrogen. Datorită prezenței continue a substratului de cadmiu, un timp prelungit de reacție nu determină redizolvarea plumbului. După încheierea procesului de cementare benzile de cadmiu pot fi curățate și folosite la un nou proces, pînă cînd devin prea fragile, datorită subțierii.

Concluzii

Procesul de eliminare a ionilor de Pb^{2+} și Cu^{2+} din soluții clorhidrice prin cementare cu pulbere de cadmiu este mai rapid și mai eficient decît cel în care se folosesc sulfuri.

Parametrii optimi ai procesului de cementare sînt determinați atît de compoziția soluției supusă purificării, cît și de structura și puritatea agentului de cementare.

În cazul cementării plumbului cu praf de cadmiu, timpul este un parametru foarte important, mai ales la excese mici de agent de cementare. Spre deosebire de comportarea ionilor de Pb^{2+}, timpul și temperatura influențează favorabil eliminarea ionilor de Cu^{2+}. Pentru a realiza o îndepărtare corespunzătoare a ambelor elemente nu este necesară încălzirea.

Procentul de cadmiu reținut în buretele de Pb — Cu raportat la cadmiul existent în agentul de cementare crește cu excesul de reactiv, cu creșterea *p*H-lui și scade cu timpul și temperatura.

Cementarea pe benzi de cadmiu este cea mai avantajoasă, atît datorită pierderilor minime de cadmiu, cît și randamentelor bune de purificare.

Bibliografie

1. Mealey, M., E/MJ **2**, 1973, p. 75.
2. Scacciati, G., Brevet italian, 2308188, C1C22bd.
3. Roever, W., *Junghanss*, H. și *Kauczor*, H. W., Brevet R.F.G., 1929661, Cl Colg Bo1d.
4. Facsko, Gh., Tehnologie electrochimică, Ed. tehnică, 1969, p. 109.
5. Cijikov, D., M., Kadmii, Izdatelistvo Nauk, Moscova, a II-a,
5. * * * Spravocinik po redkim metallam, Izdatelistvo Mir, Moscova, 1965, p. 264.
7. Antropov, L., Theoretical Electrochemistry, Mir Publisher, Moscova, 1972.
8. Oprea, F., Ilinescu, E., Segărceanu, T. și Vișa, I. Metalurgiile elementelor însoțitoare ale metalelor neferoase uzuale, Ed. tehnică, 1967, p. 150.
9. Tripșa, I., Oprea, F. și Dragomir, E., Bazele teoretice ale metalurgiei extractive, Ed. tehnică, 1968, p. 443.
10. Pasal, P., Nouveau traité de chimie minérale, **8**, Masson et cie, Paris, 1963, p. 542.
11. Liteanu, C. și Hopîrtean, E., Chimie analitică cantitativă, ediția a VI-a, Ed. didactică și pedagogică, București, 1973, p. 656.
12. Ripan, R. și Liteanu, C., Chimie analitică calitativă, Ed. didactică și pedagogică, București, 1973, p. 213.
13. Segărceanu, T., Cornea, A., Vlădulescu, M. și Velea, T., Rev. chim., 1, 1976, p. 20.
14. Marcus, Y. și Kertes, A., S. Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley-Interscience, Bristol, 1969.
15. Cornea, A., Segărceanu, T., Velea, T. și Vlădulescu, M., Lucrare nepublicată.

* * *

FLORIN DANEŞ
SILVIA DANEŞ

Evaluarea compoziţiei eutonice în soluţii apoase a două săruri cu ion comun

D.C. 541.123.3

A Van'tHoff salt activity equation is used to elaborate a set of equations for the calculation of the eutonic composition in the ternary aqueous salt systems of the 1st Fitch class, by any combination of ion valencies. Fast 100 experimental eutonics were verified.

Multe dintre sistemele apoase saline au o comportare „simplă" din punctul de vedere al compoziţiei fazelor saline în echilibru, formîndu-se la precipitare numai eutectice — amestecuri mecanice de săruri pure (sau săruri hidratate pure) în locul sărurilor mixte (complecşi) sau soluţiilor solide. În clasificarea sistemelor apoase saline după Fitch [1] aceste sisteme formează clasa I.

Perel'man stabileşte [2] că proporţia acestor sisteme este destul de ridicată (50%) şi că apartenenţa unui sistem la această clasă poate fi prevăzută cu un înalt grad de probabilitate, pe baza comparării proprietăţilor ionilor proprii ai celor două săruri (pentru ioni similari se formează soluţii solide, pentru ioni foarte diferiţi — săruri duble; pentru diferenţe medii între proprietăţile celor doi ioni proprii, sistemul va aparţine clasei I).

De aceea, prezintă interes posibilitatea evaluării compoziţiei eutonice — concentraţiile celor două săruri în soluţia din care precipită eutecticul solid format din amestecul mecanic al celor două săruri. O astfel de evaluare oferă informaţii utile atît pentru studiul experimental al sistemului ternar menţionat (constituie o bază pentru căutarea eutecticului, precum şi limite superioare pentru proporţiile sărurilor dizolvate, în cazul determinării izotermelor de solubilitate), cît şi în ceea ce priveşte posibilitatea de prevedere a parametrilor de echilibru în procesul de cristalizare.

Cu excepţia unor procedee plecînd de la proprietăţile termodinamice ale soluţiilor pure pentru fiecare sare (ca, de exemplu, în [3, 4]), majoritatea celor ce studiază această problemă propun procedee ce folosesc ca parametri numai solubilităţile sărurilor pure, întrucît aceste date sînt în general cunoscute, fie ca date din literatura de specialitate, fie prin determinări experimentale precedînd studiul solubilităţii în sistemul ternar. Cu excepţia unor procedee empirice, de exemplu cele bazate pe construcţii cu rigla şi compasul în triunghiul Gibbs & Rooseboom [5], punctul de plecare acceptat îl constituie principiul constanţei produsului de solubilitate al fiecărei sări, principiu stabilit de Van't Hoff pe baza neglijării variaţiei coeficienţilor de activitate cu compoziţia de-a lungul curbelor de solubilitate:

$$P^s_{1p} = P^s_{1e}; \quad P^s_{2p} = P^s_{2e} \tag{1}$$

în care P^s sînt produse de solubilitate, 1 şi 2 reprezintă cele două săruri, p se referă la sărurile respective pure, iar e — la compoziţia eutonică. Produsele de solubilitate reprezintă prin definiţie produse ale concentraţiilor ionice în soluţie, în punctul de echilibru al soluţiei cu sarea respectivă:

$$P^s = (C_{an})^{\mu_{an}} \cdot (C_{cat})^{\mu_{cat}} \tag{2}$$

unde C sînt concentraţii ionice, iar μ — numărul de ioni în formula moleculară a sării. Pentru relaţia (1) se admite, în general, utilizarea concentraţiilor de tipul:

$$C_{ion} = e'_{ion}/e''_{H_2O} \tag{3}$$

în care e' şi e'' sînt mărimi extensive (moli, vali, kg); astfel, C_{ion} poate fi molalitatea m_{ion}, dacă e' este exprimat în moli, iar e'' în kg. Deşi invarianţa coeficienţilor de activitate este probabil mai bună atunci cînd se folosesc drept concentraţii molarităţile, ameliorarea obţinută nu este suficient de importantă pentru a compensa eroarea de evaluare a densităţii soluţiei eutonice.

Legea (1) a lui Van't Hoff a fost aplicată iniţial numai soluţiilor în care cei trei ioni sînt monovalenţi, caz în care se obţine:

$$m^2_{p1} = m_{e1}(m_{e1} + m_{e2}); \quad m^2_{p2} = m_{e2}\, m_{e1} + m_{e2} \tag{4}$$

unde m sînt molalităţi, indicii 1, 2, p, e avînd aceeaşi semnificaţie ca în relaţia (1). Din sistemul (4) se obţine uşor compoziţia eutonică (m_{e1} şi m_{e2}) în funcţie de solubilităţile m_{p1} şi m_{p2} ale electroliţilor puri:

$$m_{e1} = \frac{m^2_{p1}}{m^2_{p1} + m^2_{p2}}; \qquad m_{e2} = \frac{m^2_{p2}}{m^2_{p1} + m^2_{p2}} \tag{5}$$

Perel'man [6] stabileşte sisteme tip (4) pentru alte şase combinaţii [(ν_1, ν_2), ν_3], în care ν_1 şi ν_2 reprezintă (într-o ordine indiferentă) valenţele ionilor proprii ai sărurilor 1, respectiv 2, iar ν_3 este valenţa ionului comun (şi anume $\nu_i < 4, \forall i$; $\nu_1 = \nu_2$). Se impune, însă, găsirea unei expresii generale, valabile pentru orice valori ale celor trei valenţe ale ionilor sistemului.

Relația generală dintre compoziția eutonică și solubilitățile sărurilor pure

Fie m_1, m_2 molalitățile celor două săruri, iar M_1, M_2, M_3 molalitățile ionilor 1 (propriu sării 1), 2 (propriu sării 2) și 3 (comun celor două săruri). Între molalitățile ionilor și ale sărurilor există relațiile:

$$M_1 = m_1 \mu_1;\ M_2 = m_2 \mu_2;\ M_3 = m_1 \mu_1 + m_2 \mu_2 \qquad (6)$$

în care μ_1, μ_1' sînt numerele de ioni proprii respectiv comuni din formula stoechiometrică a sării 1, iar μ_2, μ_2' — mărimile analoage pentru sarea 2.

Expresiile produsului de solubilitate se simplifică dacă se înlocuiesc molalitățile M_i, m_i prin concentrațiile corespunzătoare în *vali* ion sau *vali* sare/kg apă, concentrații notate cu M_i', m_i' și numite „valalități" Între valalitățile ionice și cele saline există relațiile:

$$M_1' = m_1';\ M_2' = m_2' \qquad (7)$$

iar între molalitățile ionice și valalitățile ionice, relațiile:

$$M_1' = M_1 v_1;\quad M_2' = M_2 v_2 \qquad (8)$$

v_1, v_2 și v_3 fiind valențele (considerate în modul) ale ionilor 1, 2 și 3. Legătura dintre molalitățile saline m_1, m_2 și valalitățile saline m'_1, m'_2 se realizează prin intermediul mărimilor ε_1 și ε_2, numite „cifre de echivalență" ale sării 1, respectiv ale sării 2:

$$m_1' = m_1 \varepsilon_1;\ m_2' = m_2 \varepsilon_2 \qquad (9)$$

Sistemul de relații (7÷9) este compatibil dacă pentru ε_1 și ε_2 sînt adoptate expresiile:

$$\varepsilon_1 = \frac{M_1}{m_1} \cdot v_1;\ \varepsilon_2 = \frac{M_2}{m_2} \cdot v_2$$

care devin, ținînd cont că $M_1 = \mu_1 m_1$ și $M_2 = \mu_2 m_2$ [primele două relații (6)]:

$$\varepsilon_1 = \mu_1 v_1;\ \varepsilon_2 = \mu_2 v_2 \qquad (10)$$

Dar, conform bilanțurilor de sarcină:

$$\mu_1 v_1 = \mu_1' v_3;\ \mu_2 v_2 = \mu_2' v_3 \qquad (11)$$

iar μ_1, μ'_1, pe de o parte, și μ_2, μ'_2, pe de altă parte, sînt alese uzual ca cele mai mici numere întregi prime între ele, adică:

$$\text{cmMdc}\,(\mu_1, \mu_1') = 1;\ \text{cmMdc}\,(\mu_2, \mu_1') = 1 \qquad (12)$$

Soluția sistemului de patru ecuații (11), (12) cu 4 necunoscute (μ_1, μ'_1, μ_2, μ_2') este :

$$\mu_1 = v_3/\omega_1;\ \mu_1' = v_1/\omega_1;\ \mu_2 = v_3/\omega_2;\ \mu_2' = v_2/\omega_2 \qquad (13)$$

în care:

$$\omega_1 = \text{cmMdc}\,(v_1, v_3);\ \omega_2 = \text{cmMdc}\,(v_2, v_3) \qquad (14)$$

așa încît μ_1, μ'_1, μ'_2, μ_2 depind exclusiv de cele trei valențe v_1, v_2, v_3. Înlocuind (13) în (10), se obține exprimarea cifrelor de echivalență saline prin valențe:

$$\varepsilon_1 = v_1 v_3/\omega_1;\ \varepsilon_2 = v_2 v_3/\omega_2 \qquad (15)$$

Combinînd relațiile (7) cu (8) se pot exprima modalitățile ionilor proprii prin valalitățile saline. Astfel:

$$M_1 = m_1'/v_1;\ M_2 = m_2'/v_2 \qquad (16)$$

Dintr-un bilanț de sarcină al sistemului ternar, se poate deduce pentru ionul comun că: $M_3 v_3 = M_1 v_1 + M_2 v_2$, de unde, ținînd seama de relația (16):

$$M_3 = (m_1' + m_2')/v_3 \qquad (17)$$

Din definiția produsului de solubilitate dată de relația (2) se obține pentru sarea 1:

$$P_1^s = (M_1)^{\mu_1} \cdot (M_3)^{\mu_1'}$$

sau, înlocuind M_1 din (16), M_3 din (17) și μ_1, μ'_1 din (13):

$$P_1^s = \left(\frac{m_1'}{v_1}\right)^{v_3/\omega_1} \cdot \left(\frac{m_1' + m_2'}{v_3}\right)^{v_2/\omega_1} \qquad (18)$$

Particularizînd relația (18) pentru sarea 1 pură ($m_1' = m_{1p}'$; $m_2' = 0$; $P_i^s = P_{1p}^s$), apoi pentru precipitarea sării 1 din soluția eutonică ($m_1' = m_{1e}'$; $m_2' = m_{2e}'$; $P_1^s = P_{1e}^s$) rezultă, ținînd cont de prima dintre egalitățile (1) și după ridicarea la puterea ω_1 în ambii membri:

$$\frac{(m_{1p}')^{v_1 + v_3}}{(v_1)^{v_3}\ (v_3)^{v_1}} = \frac{(m_{1e}')^{v_3}\ (m_{1e}' + m_{2e}')^{v_1}}{(v_1)^{v_3}\,(v_3)^{v_1}};$$

după reducerea numitorului și folosind o relație analoagă pentru sarea 2, se obține:

$$(m_{1p}')^{v_1 + v_3} = (m_{1e}')^{v_3}\ (m_{1e}' + m_{2e}')^{v_1};\ (m_{2p}')^{v_2 + v_3} =$$

$$= m_{2e}')^{v_3}\ (m_{1e}' + m_{2e}')^{v_2}$$

Este convenabilă introducerea unei notații mai simple: s_1 pentru m_{1p}', s_2 pentru m_{2p}', c_1 pentru m_{1e}', c_2 pentru m_{2e}' și c pentru $(m_{1e}' + m_{2e}')$; ultimele relații devin:

$$(s_1/c)^{z_1} = (c_1/c)^{v_3};\quad (s_2/c)^{z_2} = (c_2/c)^{v_3} \qquad (19)$$

unde z_1 și z_2 sînt sumele modulelor valențelor ionilor componenți ai sării 1, respectiv 2:

$$z_1 = v_1 + v_3;\ z_2 = v_2 + v_3 \qquad (20)$$

Tabelul 1

v'	1	1	1	2	2	3	1	1	1	2	2	3	1	1	1	2	2	3	1	1	1	2	2	3
v''	2	3	4	3	4	4	2	3	4	3	4	4	2	3	4	3	4	4	2	3	4	3	4	4
v_3	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4
N	2	1	2	3	3	4	3	3	1	4	2	5	4	2	4	5	5	6	5	5	5	6	3	7
N'	3	2	5	4	5	5	4	5	2	5	3	6	5	3	7	6	7	7	6	7	8	7	4	8

v' — cea mai mică dintre valențele ionilor proprii;
v'' — cea mai mare dintre valențele ionilor proprii;
v_3 — valența ionului comun;
N — cel mai mare dintre exponenții a, b ai ecuației (24 a), egal totodată cu gradul ecuației;
N' — cel mai mic dintre exponenții a, b ai ecuației (24 a).

s_1 şi s_2 sînt solubilităţile sărurilor pure, c_1 şi c_2 sînt concentraţiile sărurilor 1 şi 2 în soluţia eutonică, iar c este *concentraţia eutonică totală:*

$$c = c_1 + c_2 \tag{21}$$

toate concentraţiile (s_1, s_2, c_1, c_2, c) fiind exprimate în vali sare/kg apă.

Calcularea compoziţiei eutonice din solubilităţile sărurilor pure

Relaţiile (19) permit stabilirea unui procedeu de calcul al compoziţiei eutonice în funcţie de solubilităţi.

Din relaţiile (19) se duce, respectiv:

$$c_1 = c\,(s_1/c)^{z_1/v_3}; \quad c_2 = c\,(s_2/c)^{z_2/v_3} \tag{22}$$

sau, înlocuind c_1 şi c_2 în (21):

$$1 = (s_1/c)^{z_1/v_3} + (s_2/c)^{z_2/v_3} \tag{23}$$

Procedeul este compus astfel din două etape:

I. Calcularea concentraţiei eutonice totale c (în funcţie de solubilităţile s_1, s_2 ale sărurilor pure, de valenţa v_3 a ionului comun şi de sumele de valenţe z_1, respectiv z_2), prin rezolvarea ecuaţiei (23).

II. Calcularea concentraţiilor eutonice c_1 şi c_2 din concentraţia eutonică totală (calculată ca în etapa I) şi din aceiaşi parametri s_1, s_2, z_1, z_2, v_3, pe baza relaţiilor (22).

Dacă etapa II nu prezintă nici o dificultate, etapa I necesită o discuţie specială, întrucît relaţia (23) nu este explicită în c. Se poate arăta că etapa I revine la rezolvarea unei ecuaţii algebrice în x de forma:

$$a' \cdot x^a + b' \cdot x^b = 1 \tag{24 a}$$

în care:

$$x = (c)^{-\omega/v_3}; \; a' = (s_1)^{z_1/v_3}; \; b' = (s_2)^{z_2/v_3}; \; a = z_1/\omega; \; b = z_2/\omega \tag{24 b}$$

unde ω reprezintă:

$$\omega = \mathrm{cmMdc}\,(z_1, z_2) \tag{25}$$

exponenţii a, b sînt întregi (şi primi între ei), iar gradul ecuaţiei de rezolvat este: max (a, b). În tabelul 1 se prezintă gradul g al ecuaţiei (24a) pentru orice valenţe mai mici decît cinci ale ionilor. În tabel nu au fost trecute situaţiile $v_1 = v_2$, care duc toate la ecuaţii de gradul 1; pentru acest caz, din $\omega = z_1 = z_2$ rezultă-conform relaţiei (24b) — $\chi a = b = 1$, ceea ce duce la:

$$c = [(s_1)^{z/v_3} + (s_2)^{z/v_3}]^{v_3/z} \tag{26}$$

în care $z = v_1 + v_3 = v_2 + v_3$. Se observă din tabelul 1 că, în afară de cele 16 grupe $v_1/v_2/v_3$ ducînd la ecuaţii liniare în c şi de cele două grupe (1/3/1 şi 1/4/2) ducînd la ecuaţii patratice, există încă 22 tipuri de astfel de grupe pentru care ecuaţia (24a) este de grad superior lui doi, implicînd metode aproximative de rezolvare.

Proprietăţi generale ale compoziţiei eutonice. Verificare experimentală

Notînd:

$$S_1' = \min\,(s_1, s_2); \; S_2' = \max\,(s_1, s_2) \tag{27}$$

rezultă din relaţia (23):

$$c > S_2' \tag{28 a}$$

Notînd $p_1 = \min\,(s_1^{z_1}, s_2^{z_2})$; $p_2 = \max\,(s_1^{z_1}, s_2^{z_2})$; $S_1 = s(p_1)$; $S_2 = s(p_2)$; $Z_1 = z(p_1)$; $Z_2 = z(p_2)$, se obţine din relaţia (23) în mod analog:

$$c > S_1 \cdot (2)^{v_3/z_1} \tag{28 b}$$

$$c < S_2 \cdot (2)^{v_3/z_2} \tag{28 c}$$

expresiile (28a) şi (28b) oferind o limită inferioară pentru c, iar (28c) — o limită superioară. Din (28a) şi (22), deoarece $z_1 > v_3$, $z_2 > v_3$, rezultă:

$$c_1 < s_1 \tag{29 a}$$

$$c_2 < s_2 \tag{29 b}$$

adică pentru fiecare sare concentraţia eutonică este mai mică decît solubilitatea sa în stare pură. Însumînd inegalităţile (29a, b) şi ţinînd cont de (21), se obţine:

$$c < s_1 + s_2 \tag{30}$$

iar prin introducerea inegalităţii (30) în (22) rezultă:

$$c_1 > s_1 \left(\frac{s_1}{s_1 + s_2}\right)^{z_1/v_3}; \quad c_2 > s_2 \left(\frac{s_2}{s_1 + s_2}\right)^{z_2/v_3} \tag{31a, 31b}$$

Sistemul de inegalităţi (28a, 29a, 29b, 30, 31a şi 31b) oferă limite pentru concentraţiile eutonice parţiale (c_1, c_2) şi totală, în funcţie de solubilităţile respective sau de ambele solubilităţi:

$$c_1 \in \left[s_1 \left(\frac{s_1}{s_1 + s_2}\right)^{z_1/v_3}; \; s_1\right]; \quad c_2 \in \left[s_2 \left(\frac{s_2}{s_1 + s_2}\right)^{z_2/v_3}; \; s_2\right];$$

$$c \in (S_2'; \; s_1 + s_2) \tag{32}$$

Verificarea experimentală a inegalităţilor (32) s-a făcut pe 95 de izoterme de solubilitate, după [7], aparţinînd sistemelor: $Cl'SO_4''Mg^{\cdot\cdot}$, $Cl'SO_4''K^{\cdot}$, $Cl'SO_4''Na^{\cdot}$, $Cl'CO_3'Na^{\cdot}$, $Cl'HCO_3Na^{\cdot}$, $Cl'OH'Na^{\cdot}$, $SO_4''CO_3''Na^{\cdot}$, $SO_4''HCO_3Na^{\cdot}$, $CO_3''HCO_3Na^{\cdot}$, $Na^{\cdot}K^{\cdot}SO_4''$, $Na^{\cdot}Mg^{\cdot\cdot}SO_4''$, $K^{\cdot}Mg^{\cdot\cdot}Cl'$, $K^{\cdot}NH_4Cl'$, $K^{\cdot}Na^{\cdot}Cl'$, $Ca^{\cdot\cdot}Na^{\cdot}Cl'$. Numărul de încălcări evidente al inegalităţilor date este:

— pentru (28a): 1 din 95;
— pentru (29a, b): 3 din 190;
— pentru (30): 2 din 95.

Se poate conchide că în 98% din cazuri sistemul de inegalităţi este satisfăcut.

Bibliografie

1. Fitch, B. Ind. Eng. Chem. **62**, 1970, p. 6.
2. Perel'man, F. M., Rev. Chim. minérale **7**, 1970, p. 635.
3. Correa, H. A., Vera, J. H., Canad. J. Chem. Eng. 53, (4) 1975, p. 204.
4. Meissner, H. P., Kusik, C. L., IEC Process Des. Develop. **12**, nr. 2, 1973 p. 205.
5. Nyvlt, J., Chem. Prum. **18**, 1968, p. 381.
6. Perel'man, F. M., J. Neorg. Him. (l. rusă), **7**, 1962, p. 896.
7. Zdanovskiy, A. B., ş.a. Spravocnik po rastvorimosti solevyh sistem, I, GHI, Leningrad, 1953.

* * *

ŞTEFAN RITTER

Analiza comparativă a două metode de elaborare a bilanţurilor de masă pentru procesul global de carbonatare din tehnologia sodei

D.C. 66.012.3:661.321

The paper describes the way of working out the simulation methods of industrial chemical processes by means of the real mass balances and electronic computers. Two different methods have been used and the results have been analysed comparatively from the viewpoint of the stoichiometry of independent reactions, of the modelling method employed and of the value range of the initial magnitudes attributed for checking. The conclusions show that whatever the modelling method used the results are equivalent thus indicating the accuracy of the independent reactions, of the component flow established, of the means of the initial magnitudes determined by experimental way. Both methods can serve as a basis for working out the mathematical model for simulating the carbonatation process of ammoniacal brine by means of digital electronic computers.

Obiectul acestei lucrări îl constituie elaborarea şi compararea a două metode de descriere matematică a procesului global de carbonatare a saramurii amoniacale prin bilanţurile de masă, în vederea cercetării şi simulării pe calculatorul electronic a procesului.

Prima metodă este a proceselor independente şi are la bază următoarele principii [1,5]:

— stabilirea ecuaţiei caracteristice a procesului;

— stabilirea ecuaţiilor independente care descriu stoichiometric masa de reacţie;

— definirea gradelor de transformare de reacţie şi de fază;

— elaborarea ecuaţiilor algebrice de bilanţ pe componente şi fază.

Metoda este valabilă pentru cazul proceselor chimice care au loc la nivelul unui stadiu bine determinat.

Cea de-a doua, este metoda noduri intrări — ieşiri şi este valabilă pentru schemele complexe formate din stadii omogene sau eterogene interconectate prin fluxuri de materiale constituite din n componenţi. Metoda are la bază următoarele principii [2,4]:

— determinarea naturii procesului (transformare, transfer sau mixt);

— delimitarea stadiilor;

— stabilirea conexiunilor între stadii (reale şi ipotetice, necesare simulării);

— stabilirea legăturilor între fluxuri pe stadii şi între stadii prin ecuaţii algebrice, prin intermediul coeficienţilor de simulare sau legătură;

— definirea şi explicitarea coeficienţilor de simulare.

Legătura dintre cele două metode este următoarea: Prima se referă la nivelul unui stadiu şi are la bază stoichiometria procesului chimic cercetat, de unde rezultă explicitarea mărimilor finale. A doua studiază procesul în strînsă legătură cu procesele similare sau diferenţiate din stadiile vecine interconectate şi consideră coeficienţii de simulare determinaţi experimental din tehnologie la nivel de stadiu.

Dacă, însă, aceşti coeficienţi se stabilesc pe baza chimismului procesului, pe baza metodei proceselor independente rezultă conexiunea dintre cele două metode [3].

Dacă procesul cercetat este format dintr-un singur stadiu, cele două metode trebuie să se confunde. Demonstraţia acestei ipoteze este tema acestei lucrări.

Metoda proceselor independente

Ecuaţia caracteristică a procesului studiat este:

$$[NaCl + CO_2 + NH_3 + H_2O]_l + [CO_2 + H_2O + A'']_g \rightarrow$$
$$\rightarrow [NaHCO_3]_s + [CO_2 + NH_3 + H_2O + A'']_g + [NH_4Cl +$$
$$+ NaHCO_3 + NaCl + CO_2 + NH_3 + H_2O]_l$$

Ecuaţiile independente vor fi:

$$CO_{2[\ ]g} \rightleftarrows CO_{2[\ ]l} \tag{1}$$

$$NaCl + CO_2 + NH_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl \tag{2}$$

$$NH_{3[\ ]e} \rightleftarrows NH_{3[\ ]g} \tag{3}$$

$$NaHCO_{3[\ ]e} \rightleftarrows NaHCO_{3[\ ]s} \tag{4}$$

Gradele de transformare de reacţie şi de fază se definesc conform ecuaţiilor (5) — (8):

$$\eta_{[CO_2]g} = \frac{n^{01}_{CO_2[\ ]g} - n^{1}_{CO_2[\ ]g}}{n^{01}_{CO_2[\ ]g}} \tag{5}$$

$$\eta_{NaCl[\ ]e} = \frac{n^{02}_{NaCl} - n^{2}_{NaCl}}{n^{02}_{NaCl}} = \frac{n^{02}_{CO_2[\ ]e} - n^{2}_{CO_2[\ ]e}}{n^{02}_{NaCl}} =$$
$$= \frac{n^{02}_{NH_3[\ ]e} - n^{2}_{NH_3}}{n^{02}_{NaCl}} = \frac{n^{02}_{H_2O} - n^{2}_{H_2O}}{n^{02}_{NaCl}} =$$
$$= \frac{n^{2}_{NaHCO_3}}{n^{02}_{NaCl}} = \frac{n^{2}_{NH_4Cl}}{n^{02}_{NaCl}} \tag{6}$$

$$\eta_{[NH_3]e} = \frac{n^{03}_{NH_3[\ ]e} - n^{3}_{NH_3[\ ]e}}{n^{03}_{NH_3[\ ]e}} \quad (7)$$

$$\eta_{[NaHCO_3]e} = \frac{n^{04}_{NaHCO_3[\ ]e} - n^{4}_{NaHCO_3[\ ]e}}{n^{04}_{NaHCO_3[\ ]e}} \quad (8)$$

Corespunzător, ecuațiile algebrice de bilanț se concretizează prin ecuațiile (9) — (28):

$$m^0_{NaCl[\ ]e} = AA_1 \quad (9)$$

$$m^0_{CO_2[\ ]g} = AA_2 \quad (10)$$

$$m^0_{NH_3[\ ]e} = AA_3 \quad (11)$$

$$m^0_{H_2OT} = AA_4 \quad (12)$$

$$m^0 A'' = AA_5 \quad (13)$$

$$m^0_{CO_2[\ ]e} = AA_6 \quad (14)$$

$$m_{NH_4Cl[\ ]e} = 0{,}9145299\ m^0_{NaCl[\ ]e}\eta_{NaCl} \quad (15)$$

$$m_{NaHCO_3[\ ]e} = 1{,}4358974\ m^0_{NaCl[\ ]e}(\eta_{NaCl} - \eta_{NaCl}\eta_{[NaHCO_3]e}) \quad (16)$$

$$m_{NaCl[\ ]e} = m^0_{NaCl[\ ]e}(1 - \eta_{NaCl}) \quad (17)$$

$$m_{CO_2[\ ]e} = m^0_{CO_2[\ ]g}\eta_{[CO_2]g} - 0{,}7521367\ m^0_{NaCl[\ ]e}\eta_{NaCl} + m^0_{CO_2[\ ]e} \quad (18)$$

$$m_{NH_3[\ ]e} = m^0_{NH_3[\ ]e} - 0{,}2905982\ m^0_{NaCl[\ ]e}\eta_{NaCl} - m^{03}_{NH_3[\ ]e}\eta_{[NH_3]e} \quad (19)$$

$$m_{CO_2[\ ]e} = m^0_{H_2O[\ ]e} - 0{,}3076923\ m^0_{NaCl[\ ]e}\eta_{NaCl} \quad (20)$$

$$m_{CO_2[\ ]g} = m^0_{CO_2[\ ]g}(1 - \eta_{[CO_2]g}) \quad (21)$$

$$m_{NH_3[\ ]g} = m^{03}_{NH_3[\ ]e}\eta_{[NH_3]e} \quad (22)$$

$$m_{H_2O[\ ]g} = m^0_{H_2O[\ ]g} \quad (23)$$

$$mA''_{[\ ]g} = m^0 A''_{[\ ]g} \quad (24)$$

$$m_{NaHCO_3[\ ]s} = 1{,}4358974\ m^0_{NaCl[\ ]e}\eta_{NaCl}\eta_{[NaHCO_3]e} \quad (25)$$

$$m^{03}_{NH_3[\ ]e} = P_{NH_3}m^0_{NH_3[\ ]e} \quad (26)$$

$$m^0_{H_2O[\ ]g} = (1 - a_{H_2O})m^0_{H_2OT} \quad (27)$$

$$m^0_{H_2O[\ ]e} = a_{H_2O}\,m^0_{H_2OT} \quad (28)$$

Astfel, rezultă un sistem de 20 de ecuații algebrice liniare cu 20 de necunoscute, compatibil și determinat pentru o familie de grade de transformare. Necunoscutele sistemului sînt $m^0_{A_i}$ și $m_{A'_i}$.

Datele de intrare sînt AA_i, η_i, a_{H_2O} și p_{NH_3} fiecare putînd varia într-o plajă determinată.

Concretizarea sistemului se va face comparativ cu metoda noduri intrări — ieșiri.

Metoda noduri intrări — ieșiri

În cazul procesului global de carbonatare, fluxul pe componente se reduce la nivelul stadiului comasat. Pentru stadiul global, proces de transformare, conexiunile vor fi conform figurii 1.

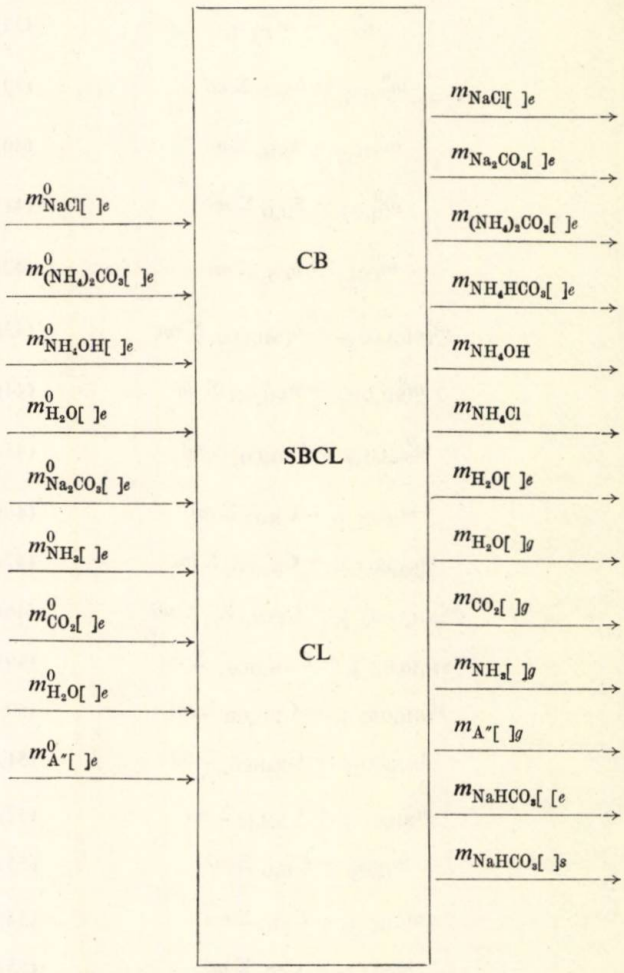


Fig. 1

Legăturile dintre fluxuri prin ecuații algebrice, prin intermediul coeficienților de simulare, vor fi conform ecuațiilor (29 — (61):

$$\Sigma mi = m^0_{NaCl_T} + m^0_{NH_{3T}} + m^0_{H_2O_T} + m^0_{CO_{2T}} + m^0_{(NH_4)_2CO_{3T}} + m^0_{NH_4OH_T} + m^0_{Na_2CO_{3T}} + m^0_{A''T} \quad (29)$$

$$m^0_{NaCl_T} = AA_1 \quad (30)$$

$$m^0_{NaCl_T} = m^0_{NaCl[\ ]e} \quad (31)$$

$$m^0_{NH_{3T}} = m^0_{NH_3[\ ]e} \quad (32)$$

$$m^0_{H_2O_T} = m^0_{H_2O[\ ]e} + m^0_{H_2O[\ ]g} \quad (33)$$

$$m^0_{CO_{2T}} = m^0_{CO_2[\ ]g} \quad (34)$$

$$m^0_{(NH_4)_2CO_{3T}} = m^0_{(NH_4)_2CO_3[\ ]e} \quad (35)$$

$$m^0_{NH_4OH_T} = m^0_{NH_4OH[\ ]e} \quad (36)$$

$$m^0_{Na_2CO_{3T}} = m^0_{Na_2CO_3[\ ]e} \quad (37)$$

$$m^0_{A''_T} = m^0_{A''[\ ]g} \quad (38)$$

$$m^0_{NaCl_T} = h_{NaCl} \Sigma mi \quad (39)$$

$$m^0_{NH_{3T}} = h_{NH_3} \Sigma mi \quad (40)$$

$$m^0_{H_2O_T} = h_{H_2O} \Sigma mi \quad (41)$$

$$m^0_{CO_{2T}} = h_{CO_2} \Sigma mi \quad (42)$$

$$m^0_{(NH_4)_2CO_{3T}} = h_{(NH_4)_2CO_3} \Sigma mi \quad (43)$$

$$m^0_{NH_4OH_T} = h_{NH_4OH} \Sigma mi \quad (44)$$

$$m^0_{Na_2CO_{3T}} = h_{Na_2CO_3} \Sigma mi \quad (45)$$

$$m_{NaCl[\ ]e} = C_{NaCl} \Sigma mi \quad (46)$$

$$m_{Na_2CO_3[\ ]e} = C_{Na_2CO_3} \Sigma mi \quad (47)$$

$$m_{(NH_4)_2CO_3[\ ]e} = C_{(NH_4)_2CO_3} \Sigma mi \quad (48)$$

$$m_{NH_4HCO_3[\ ]e} = C_{NH_4HCO_3} \Sigma mi \quad (49)$$

$$m_{NH_4OH[\ ]e} = C_{NH_4OH} \Sigma mi \quad (50)$$

$$m_{NaHCO_{3T}} = C_{NaHCO_3} \Sigma mi \quad (51)$$

$$m_{NH_4Cl[\ ]e} = C_{NH_4Cl} \Sigma mi \quad (52)$$

$$m_{H_2O_T} = C_{H_2O} \Sigma mi \quad (53)$$

$$m_{NH_3[\ ]g} = C_{NH_3} \Sigma mi \quad (54)$$

$$m_{CO_2[\ ]g} = C_{CO_2} \Sigma mi \quad (55)$$

$$m_{A''[\ ]g} = C_{A''} \Sigma mi \quad (56)$$

$$m^0_{H_2O[\ ]e} = a^0_{H_2O}\, m^0_{H_2O_T} \quad (57)$$

$$m_{H_2O[\ ]e} = a_{H_2O}\, m_{H_2O_T} \quad (58)$$

$$m_{H_2O[\ ]g} = (1 - a_{H_2O})\, m_{H_2O_T} \quad (59)$$

$$m_{NaHCO_3[\ ]e} = (1 - \eta_{NaHCO_3})\, m_{NaHCO_{3T}} \quad (60)$$

$$m_{NaHCO_3[\ ]s} = m_{NaHCO_{3T}}\, \eta_{NaHCO_3} \quad (61)$$

Sistemul astfel prezentat are 33 de ecuații și 33 de necunoscute, fiind un sistem liniar, determinat. Necunoscutele, ca și în prima metodă, sînt $m^0_{A_i}$ și m'_{A_i}. Datele problemei sînt AA_i, h_{A_i} și c_{A_i}, care normal variază în domeniul unei plaje de valori. Legarea celor două metode se poate face prin relații de tipul:

$$c_{A_i} = f(h_{A_i}, \eta_i) \quad (62)$$

unde:

$$h_{A_i} = \frac{m^0_{A_i}}{\Sigma m_i}, \qquad c_{A_I} = \frac{m'_{A_i}}{\Sigma m_i} \quad (62)$$

Pentru a putea determina aceste relații, se va proceda după principiile prezentate la metoda 1. Trebuie menționat că s-a ales sistemul ecuațiilor independente ce descriu procesul global de carbonatare mai detaliat, tocmai pentru a se putea demonstra valabilitatea celor arătate anterior.

Astfel, sistemul ecuațiilor independente va fi:

$$2NH_4OH + CO_2 \rightleftarrows (NH_4)_2CO_3 + H_2O \quad (63)$$

$$(NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows 2NH_4HCO_3 \quad (64)$$

$$NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl \quad (65)$$

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows 2NaHCO_3 \quad (66)$$

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O \quad (67)$$

Gradele de transformare corespunzătoare vor fi:

$$\eta_{NH_4OHR},\ \eta_{(NH_4)_2CO_3},\ \eta_{NaCl},\ \eta_{Na_2CO_3},\ \eta_{NH_4OH_D}$$

Utilizînd relațiile de definiție pentru h_{A_i} și c_{A_i}, rezultă ecuațiile (68) — (77).

$$C_{NaCl} = h_{NaCl}(1 - \eta_{NaCl}) \quad (68)$$

$$C_{Na_2CO_3[\ ]e} = h_{Na_2CO_3[\ ]e}(1 - \eta_{Na_2CO_3}) \quad (69)$$

$$C_{(NH_4)_2CO_3[\ ]e} = (h_{(NH_4)_2CO_3[\ ]e} + 1{,}3714285\, p^0 h_{NH_4OH}\, \eta_{NH_4OHR})^* (1 - \eta_{(NH_4)_2CO_3}) \quad (70)$$

$$C_{NH_4HCO_3} = 1{,}6458333(h_{(NH_4)_2CO_3[\ ]e} + 1{,}3714285\, p^0 h_{NH_4OH}\, \eta_{NH_4OHR})^*\, \eta_{(NH_4)_2CO_3} - 1{,}3504273\, h_{NaCl}\, \eta_{NaCl} \quad (71)$$

$$C_{NH_4OH} = p^0 h_{NH_4OH}(1 - \eta_{NH_4OHR}) + (1 - p^0)\, h_{NH_4OH}(1 - \eta_{NH_4OHD}) \quad (72)$$

$$C_{NaHCO_3} = 1{,}4358974\, h_{NaCl}\, \eta_{NaCl} + 1{,}5849056\, h_{Na_2CO_3}\, \eta_{Na_2CO_3} \quad (73)$$

$$C_{NH_4Cl} = 0{,}9145299\, h_{NaCl}\, \eta_{NaCl} \quad (74)$$

$$C_{H_2OT} = h_{H_2O} + 0{,}2571428\, p^0 h_{NH_4OH}\, \eta_{NH_4OHe} - 0{,}1875(h_{(NH_4)_2CO_3} + 1{,}3714285\, p^0 h_{NH_4OH}\, \eta_{NH_4OHR})\, \eta_{(NH_4)_2CO_3} - 0{,}1698113\, h_{Na_2CO_3}\, \eta_{Na_2CO_3} + 0{,}5142857\, h_{NH_4OH}(1 - p^0)\, \eta_{NH_4OHD} \quad (75)$$

$$C_{CO_2} = h_{CO_2[\ ]e} - 0{,}6285714\, p^0 h_{NH_4OH}\, \eta_{NH_4OHR} - 0{,}4583333(h_{(NH_4)_2CO_3} + 1{,}3714285\, p^0 h_{NH_4OH}\, \eta_{NH_4OHR})^*\, \eta_{(NH_4)_2CO_3} - 0{,}4150943\, h_{Na_2CO_3}\, \eta_{Na_2CO_3} \quad (76)$$

$$C_{NH_3} = 0{,}4857142(1 - p^0)\, h_{NH_4OH}\, \eta_{NH_4OHD} \quad (77)$$

Tabelul 1

VALORILE MĂRIMILOR DE INTRARE PENTRU CELE DOUĂ METODE ANALIZATE

Mărimea inițială	Valoarea	
	Metoda 1	Metoda 2
AA_1	100	100
AA_2	57,0657	—
AA_3	33,1364	—
AA_4	304,1329	—
AA_5	33,3396	—
AA_6	14,49887	—
h_{NaCl}	—	0,1844258
h_{NH_3}	—	0,0
h_{H_2O}	—	0,507034
h_{CO_2}	—	0,105244
$h_{(NH_4)_2CO_3}$	—	0,0583411
h_{NH_4OH}	—	0,0834685
$h_{Na_2CO_3}$	—	0,0004984
hA''	—	0,0609879

Tabelul 2

VALORILE GRADELOR DE TRANSFORMARE ŞI ALE RAPOARTELOR DE TRANSFORMARE COMPARATIV PENTRU CELE 2 METODE DETERMINATE STATISTIC PE CALE EXPERIMENTALĂ

Raportul	Metoda 1	Metoda 2
$a^0_{H_2O}$	—	0,9938032
a_{H_2O}	0,9935069	0,9935069
η_{NaCl}	0,7350572	0,7350572
$\eta_{Na_2CO_3}$	—	1,0
η_{NH_4OHR}	—	1,0
η_{NH_4OHD}	—	1,0
$\eta_{(NH_4)_2CO_3}$	—	0,8430354
$\eta_{[NaHCO_3]}$	0,8	0,8
p^0	—	0,7787561
p_{NH_3}	0,1465509	—
$\eta_{[CO_2]}$	0,9316646	—
$\eta_{[NH_3]}$	1,0	—

Analiza comparativă

Valorile mărimilor de intrare pentru ambele metode sînt prezentate în tabelul 1.

Datele de intrare pentru cele 2 metode sînt echivalente. Valorile gradelor de transformare şi ale rapoartelor de transformare sînt redate în tabelul 2.

Cele două sisteme de ecuații au fost rezolvate la calculatorul electronic, soluțiile fiind prezentate în tabelul 3. Comparativ sînt date valorile pentru aceeași mărime finală, iar în cazul în care formele de explicitare diferă, relația de legătură se face prin echivalență. Se poate observa că rezultatele finale prin ambele metode sînt aceleași atît global, cît şi pe elemente.

Tabelul 3

VALORILE ABSOLUTE ALE COMPONENTELOR MASEI DE REACȚIE LA INTRARE ÎN PROCES

Mărimea	Valoarea	
	Metoda 1	Metoda 2
intrări Σmi^0	542,2235	542,2235
m^0_{NaClT}	100,0	100,0
$m^0_{NH_3T}$	—	0,0
$m^0_{H_2OT}$	304,1329	274,9257
$m^0_{CO_2T}$	—	57,0657
$m^0_{(NH_4)_2CO_3T}$	—	31,6339
$m^0_{NH_4OHT}$	—	45,2586
$m^0_{Na_2CO_3}$	—	0,2702
$m^0_{A''T}$	33,3396	33,0694
$m^0_{NaCl[\ ]e}$	—	100,0
$m^0_{NH_3[\ ]e}$	33,1864	0,0
$m^0_{H_2O[\ ]e}$	—	273,2220
$m^0_{H_2O[\ ]g}$	1,9747	1,7037
$m^0_{CO_2[\ ]g}$	57,0657	57,0657
$m^0_{(NH_4)_2CO_3[\ ]e}$	—	31,6339
$m^0_{NH_4OH[\ ]e}$	—	45,2586
$m^0_{Na_2CO_3[\ ]e}$	—	0,2702
$m^0_{CO_2[\ ]e}$	14,4987	—
$m^{03}_{NH_3[\ ]e}$	4,8635	
$m^0_{A''[\ ]g}$	33,3396	33,0694

Tabelul 4

VALORILE ABSOLUTE ALE COMPONENTELOR MASEI DE REACȚIE LA IEȘIRE DIN PROCES

Mărimea	Valoarea	
	Metoda 1	Metóda 2
Ieșiri Σmi	542,2235	542,2235
$m_{NaCl[\ ]^e}$	26,4942	26,4942
$m_{Na_2CO_3[\ ]^e}$	—	0,0
$m_{(NH_4)_2CO_3[\ ]^e}$	—	12,5724
$m_{NH_4HCO_3[\ ]^e}$	—	11,6944
$m_{NH_4OH[\ ]^e}$	—	0,0
m_{NaHCO_3T}	—	105,9748
$m_{NH_4Cl[\ ]^e}$	67,2231	67,2231
m_{H_2OT}	—	279,0265
$m_{NH_3[\ ]^g}$	4,8635	4,8635
$m_{A''[\ ]^l}$	33,3396	30,4947
$m_{H_2O[\ ]^e}$	279,541	277,2148
$m_{H_2O[\ ]^l}$	1,9747	1,8117
$m_{NaHCO_3[\ ]^s}$	8,4437	8,4779
$m_{CO_2[\ ]^l}$	3,8996	3,8996
$m_{CO_2[\ ]^e}$	12,3787	—
$m_{NH_3[\ ]^e}$	6,9622	—
$m_{NaHCO_3[\ ]^e}$	97,1029	97,4968

Concluzii

1. Un anumit proces chimic este descris prin ecuațiile sale stoichiometrice. Ecuațiile de bilanț elaborate pe această bază trebuie și sînt valabile indiferent de metoda utilizată, atîta timp cît ele reflectă procesul real studiat. Valorile inițial atribuite pentru verificare trebuie să fi în corespondență cu reacțiile chimice caracteristice procesului.

Depășind plajele acestor valori se pot atinge anumite condiții în care nu mai au loc reacțiile chimice presupuse, atingînd astfel domeniul altor reacții chimice, deci al altor procese. Mărimile inițial atribuite trebuie să fie caracteristicile unei anumite tehnologii concrete studiate. Deci, pentru verificare, este necesar a se păstra plajele mărimilor inițiale ale procesului. Faptul că anumite mărimi nu verifică bilanțul nu indică numai incorectitudinea ecuațiilor de bilanț, deci implicit a întregii metodici analizate, ci și faptului că mărimile de verificare aparțin unui alt proces. În acest caz este necesară o foarte minuțioasă analiză pentru determinarea sursei erorii.

2. În situația concretă analizată, indiferent de metodică, rezultatele sînt echivalente, ceea ce subliniază justețea reacțiilor independente alese, a fluxurilor componentelor stabilite, a mediilor valorilor inițiale determinate pe cale experimentală, ambele metode stînd la baza elaborării modelului matematic pentru simularea procesului de carbonatare a saramurii amoniacale pe calculatorul electronic.

Notații

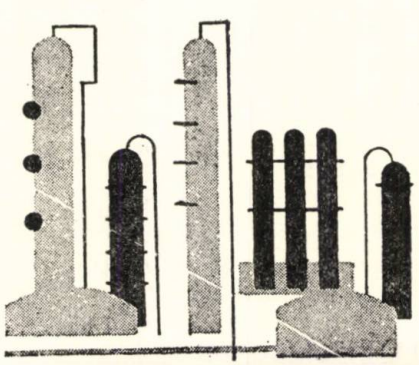
A_i — reactant
A_i' — produs de reacție
A_i'' — inert
τ_i — grad de transformare
n — număr de moli
AA_i — debit de alimentare
a, p — rapoarte molare
h, c — coeficienți de simulare, legătură
e, g — fază lichidă, fază gazoasă

Indici

[ ] — faza
o — condiția inițială
i — coeficient atribuit numărului de ordine al reacției
m, n — starea de agregare
T — total

Bibliografie

1. Calistru, C. și Leonte, C. Stoichiometria proceselor chimice industriale — Buletinul Institutului politehnic-Iași, XIX(XXIII), fasc. 3—4, secția II.
2. Badea, L. Rev. Roumaine Chem., **20**, 7, 1975.
3. Forrester, J., Industrial Dynamics, Mit Press Cambridge, Massachusetts, 1961.
4. Calistru, C., Leonte, C. Tehnologia substanțelor anorganice, Ed. didactică și pedagogică, București, 1972.
5. Ritter, St., Optimizarea bilanțurilor de masă în vederea urmăririi operative a producției. Comunicare la Simpozionul de informatică și conducere, Cluj-Napoca, martie 1975.



ALEXANDRU PAVEL
VIOREL POPESCU
CORNEL MĂRCULESCU
ION OLTEANU

Tratamentul termic integral al aparaturii tehnologice chimice și petrochimice agabaritice

D.C. 669—15 : 66.02

The present paper is dealing with the methods concerning the full heat-treatment of the chemical and petrochemical out-of-size process equipment, which is to be carried out on site. The full heat-treatment is a stringent requirement when some component parts are to be joined by welding, the thicknesses of which are outside of the range of 15—38 mm in terms of the grade and class of steel to be used, or whenever brittle fracture due to the high values of the operating parameters, is to be prevented. These requirements are given in detail in all the Codes for the fabrication of the process equipment. The comparison of the different methods available to perform this procedure, shows that the more economical method is the one using burnt or hot gas inside the equipment.

Perfecționarea și diversificarea tehnologiilor cunoscute, pe de o parte, și omologarea unor noi tehnologii, mai productive și mai eficiente, pe de altă parte, au constituit evenimente tehnico-științifice de seamă ale ultimilor 10—15 ani care, în industriile chimică și petrochimică, au impus conceperea, proiectarea și realizarea de aparate tehnologice cu dimensiuni (diametre, înălțimi, grosimi de perete) și mase metalice neobișnuit de mari, avînd forme (cilindrică, tronconică, sferică, sferoidală etc.) constructiv—geometrice concordante funcționalității lor și lucrînd sub sarcină la parametri (presiune, agresivitate și, mai cu seamă, temperatură) ridicați sau coborîți, iar uneori extrem de ridicați sau de coborîți.

În principal, mantalele și fundurile sau capacele acestor aparate se execută din table, plăci, elemente tubulare, cupoane, segmenți, virole, zone, calote etc., laminate, forjate, presate, fasonate etc., care apoi se îmbină între ele conjugat, nedemontabil și etanș, prin sudare. Întrucît dimensiunile mari (agabaritice) ale unor astfel de aparate fac imposibilă transportarea lor integrală și directă la locul de amplasare, devenind astfel superfluă montarea completă a acestor aparate tehnologice de către întreprinderile constructoare, aparatele respective (agabaritice) se execută și se transportă pe tronsoane, secțiuni sau subansambluri gabaritice, întregirea lor nedemontabilă și etanșă efectuîndu-se, în condițiile șantierului de montaj, de asemenea prin sudare.

După cum se cunoaște, însă, în cele mai numeroase cazuri practice, datorită cîmpurilor de eforturi unitare remanente (tensiuni remanente), sudarea unor secțiuni mari din oțeluri de construcție prezintă riscul generării și, deci, al apariției, în condiții determinate, a microfisurilor și fisurilor în ZIT (zona de influență termică). Mai mult decît atît, eliminarea acestor tensiuni mecanice remanente apare ca o obligativitate, prin prisma prevederilor normative în vigoare în codurile de fabricație din lume, în special pentru aparatele care lucrează cu medii letale, toxice, explozive sau care prezintă pericol de coroziune fisurantă (sub sarcină), precum și în cazul celor care lucrează la temperaturi negative. Rezultă, așadar, că îmbinările (sudurile) executate pe șantier vor necesita aplicarea ulterioară a unui tratament de recondiționare corespunzător, de regulă acesta fiind tratamentul termic de detensionare (recoacere), prin care, printre altele, se realizează:

— diminuarea sensibilă sau chiar îndepărtarea completă a cîmpurilor de eforturi unitare reziduale;

— asigurarea tenacității corespunzătoare și micșorarea durității pentru metalul de adaos;

— sporirea rezistenței la coroziune, în general, și a rezistenței la coroziune fisurantă (coroziune sub tensiune, coroziune sub sarcină), în particular;

— îmbunătățirea comportării la solicitări variabile în timp a îmbinărilor sudate, respectiv creșterea rezistenței la oboseală a îmbinărilor respective;

— evitarea apariției fisurilor de fragilizare;

— ameliorarea prelucrabilității mecanice;

— diminuarea nesemnificativă, cu circa 10%, a caracteristicilor mecanice standard de tip σ (σ_r, $\sigma_{0,2}$, $\sigma_{0,01}$ și σ_{10}) ale metalului din zona sudurilor, în principal datorită așa-zisei „înmuieri" atît a materialului de bază, cît și a materialului sudurii, ceea ce nu constituie un avantaj etc.

Dimensiunile maxime ale utilajelor care pot fi tratate termic integral cu dotarea actuală a majorității întreprinderilor producătoare de utilaj tehnologic sînt precizate centralizat pe tipuri de tratamente termice în tabelul 1.

În cincinalul actual al revoluției tehnico-științifice se preconizează, însă, alinierea la marile performanțe recente ale industriei mondiale constructoare de utilaje tehnologice, termoenergetice, termomecanice etc. și realizarea completă în țară — printr-un efort industrial conjugat — de aparate și recipiente tehnologice care să ajungă la următoarele dimensiuni gabaritice informative: lungimea (înălțimea) $H \approx 80$ m, diametrul $D \approx 12$ m și grosimea de perete $s \leqslant 120$ mm, în cazul aparatelor (recipientelor) tehnologice cilindrice verticale și chiar orizontale, respectiv diametrul $D \approx 20$ m și grosimea din perete $s \leqslant 50$ mm, în cazul rezervoarelor (aparatelor) tehnologice sferice. Evident, domeniile constructiv-dimensionale delimitate prin aceste din urmă gabarite maxime le depășesc

Tabelul 1

GABARITELE CURENTE CORESPUNZĂTOARE SISTEMELOR INDIGENE FOLOSITE PENTRU TRATAMENTUL TERMIC UZINAL AL APARATURII TEHNOLOGICE

Tipul de tratament termic	Dimensiuni, m			Masa maximă, t
	lungime, L	lățime, l	înălțime, H	
Detensionare	3,7—20,0	1,8—3,6	1,0—5,0	3—30
Recoacere	2,7—7,5	0,8—3,6	0,5—3,0	3—20
Normalizare	2,3—4,5	0,5—3,6	0,5—11,0	5—18

Observație — Perspective, în perioada 1976—1980, de existență a unor unități de tratament termic cu dimensiuni $l \times H \times L = 10 \times 10 \times 23$ m

sensibil pe cele indicate în tabelul 1, ceea ce apriori face imposibilă efectuarea tratamentului termic integral al noilor tipodimensiuni de aparate tehnologice agabaritice în condițiile întreprinderilor industriale constructoare și impune necesitatea rezolvării acestei probleme tehnice prin metodele tratamentului termic integral (TTI) al acestor aparate direct la locul de amplasare, după asamblarea și, deci, montarea completă a acestora, cu atît mai mult cu cît și transportul acestor utilaje la gabaritele menționate este practic imposibil în prezent.

După natura energiei de încălzire utilizate, metodele principale, cunoscute în prezent, ale tratamentului termic integral aplicat aparaturii tehnologice direct la locul de amplasare sînt următoarele:

1) folosirea energiei termice a unor combustibili gazoși, fie direct (cu amplasarea de arzătoare în interiorul aparatelor tratate termic), fie indirect (cu vehicularea de gaze fierbinți, produse în sisteme generatoare, prin interiorul aparatelor tratate termic);

2) folosirea energiei termice a unor combustibili lichizi fie direct (cu arzătoare interioare), fie indirect (cu arzătoare exterioare și vehicularea interioară de gaze fierbinți);

3) folosirea exclusivă a energiei electrice, cu încălzire interioară la dimensiuni mai reduse sau cu încălzire exterioară direct pe peretele metalic (indiferent de dimensiune);

4) metoda combinată, folosirea simultană atît a energiei termice a unor combustibili gazoși sau lichizi, cît și a energiei electrice.

Metoda TTI care utilizează combustibili lichizi (metoda 2), este mai complicată, implică folosirea de utilaje costisitoare, necesită o instalație complexă și nu asigură o fiabilitate corespunzătoare, prezentînd un permanent risc al producerii de explozii.

Metoda TTI care utilizează exclusiv energia electrică (metoda 3), nu poate fi reținută, deocamdată, pentru aplicarea industrială, deoarece necesită utilaje foarte costisitoare și implică asigurarea unor consumuri de energie electrică deosebit de mari, aplicarea ei fiind limitată de existența unei puteri instalate capabile să asigure consumurile energetice impuse pentru TTI.

Pe plan mondial, metoda TTI cea mai folosită în prezent este metoda 4 care combină utilizarea energiei termice a unor combustibili gazoși (metoda 1), pentru încălzirea generală, cu utilizarea energiei electrice (metoda 3), pentru încălzirea locală, compensarea termică sau reglarea cîmpului termic.

În continuare, se vor prezenta cîteva tipuri reprezentative și concludente de scheme tehnologice privind încălzirea pentru efectuarea tratamentului termic integral (TTI), prin metoda combinată sau prin metoda 1, a aparatelor tehnologice agabaritice de tip cilindric sau de tip sferic.

Pentru aparatura tehnologică agabaritică de tip cilindric, verticală, se exemplifică următoarele scheme tehnologice corespunzătoare metodelor TTI citate anterior:

a) schema cu arzător singular (rapid) de gaze combustibile, amplasat axial la baza aparaturii respective și cu compensarea efectelor termice locale prin utilizarea de centuri cu rezistori electrici, sau de mici arzătoare suplimentare de gaze combustibile (fig. 1) (la racorduri, guri de vizitare, fund, capac, modificări ale grosimii peretelui etc.);

b) schema cu vehiculare interioară de gaze fierbinți, gazele respective provenind de la un generator corespunzător, în interiorul aparatului agabaritic dat și cu compensarea efectelor termice locale (fig. 2).

În cazurile aparatelor cilindrice verticale cu înălțimi mari ($H > 20$ m), arzătorul singular (fig. 1) și, respectiv, distribuitorul singular de gaze fierbinți (fig. 2) nu sînt capabile să asigure, fiecare, realizarea fluxurilor termice orare minime, necesare procesului de tratament termic corespunzător schemei principiale date; din acest motiv, se recomandă utilizarea a două sau a mai multor astfel de dispozitive, cu domenii de acțiune termodinamică intersectate sau, mai bine, interferate.

Față de schema cu arzător singular (fig. 1), schema cu vehiculare interioară de gaze fierbinți (fig. 2) prezintă următoarele particularități (avantaje sau dezavantaje):

— se evită apariția și manifestarea șocurilor termice;

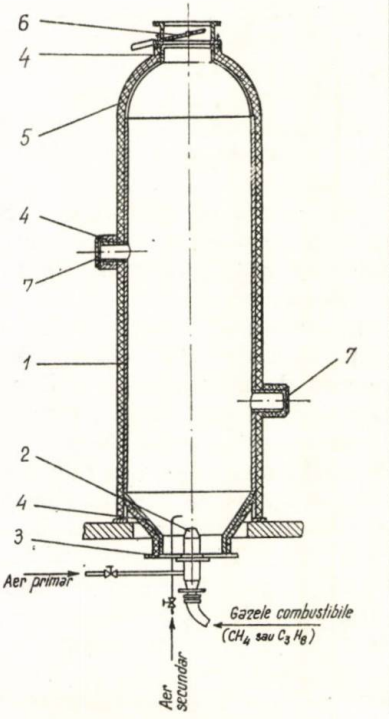


Fig. 1:
1 — aparatul tehnologic agabaritic de tip cilindric, vertical; *2* — arzătorul singular de gaze combustibile (arzător de mare viteză); *3* — placa de obturare, inferioară; *4* — rezistorii electrici amplasați în exteriorul peretelui metalic; *5* — sistemul constructiv termoizolant (realizat din saltele de vată minerală); *6* — clapeta de reglare manuală sau automată a ieșirii gazelor arse; *7* — placa de obturare a racordurilor.

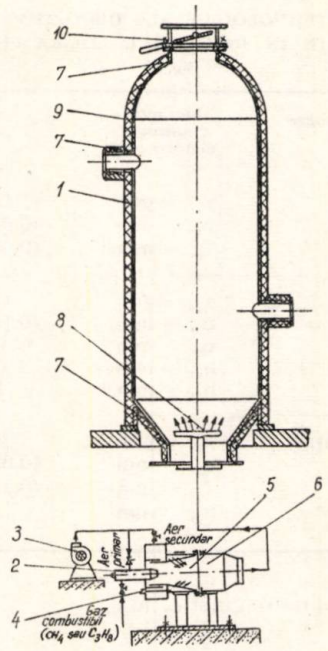


Fig. 2:

1 — aparatul tehnologic agabaritic de tip cilindric, vertical; *2* — arzătorul de gaze combustibile (arzător de mare viteză); *3* — ventilatorul (sau turbosuflanta); *4* — dispotizivul de reglare; *5* — tubul de foc; *6* — generatorul de gaze fierbinți; *7* — rezistorii electrici amplasați în exteriorul peretelui metalic, sau alte elemente de încălzire (electrică ori neelectrică) locală; *8* — distribuitorul singular de gaze fierbinți; *9* — sistemul constructiv termoizolant (realizat din saltele de vată minerală); *10* — clapeta de reglare manuală sau automată a ieșirii gazelor utilizate și deci a fluxului termic.

— se evită eventuala oxidare a pereților metalici datorită căderii accidentale pe ei a flăcării;

— se asigură o încălzire cu mai puține și mai reduse neuniformități în lungul aceleiași generatoare;

— se consumă mai mult combustibil gazos, pentru a se asigura o temperatură corespunzătoare atît la ieșirea din generatorul de gaze fierbinți, cît și la intrarea (îndepărtată) în aparatul agabaritic încălzit, în vederea efectuării TTI, compensîndu-se astfel pierderile termice corespunzătoare traseului tubular generator-aparat;

— se folosește o instalație mai complicată și mai scumpă, cu utilaje pretențioase (generator de gaze fierbinți, ventilator sau turbosuflantă, tubulaturi, elemente sau dispozitive de îmbinare etanșă etc.) și insuficient de fiabile;

— costul final al TTI este mai ridicat.

Așadar, rezultă, că schema cu arzător singular (fig. 1) este de preferat în marea majoritate a situațiilor obișnuite întrucît ea este relativ simplă și oferă o eficiență economică ridicată.

Pentru aparatura tehnologică de tip sferic, se exemplifică următoarele scheme tehnologice corespunzătoare metodelor TTI citate anterior:

a) schema cu arzător singular de gaze combustibile, amplasat la polul superior al aparatului sferic și cu compensarea efectelor termice locale prin utilizarea centurilor de rezistori electrici (fig. 3);

b) schema cu vehiculare interioară de gaze fierbinți, gazele provenind de la un generator corespunzător și fiind introduse în incintă prin polul inferior al aparatului sferic echipat cu dispozitive deflectoare (fig. 4);

c) schema cu vehiculare interioară de gaze fierbinți, gazele respective provenind, de asemenea, de la un generator corespunzător și fiind introduse în incintă fie prin polul inferior, fie prin polul superior al aparatului sferic neechipat în mod special cu dispozitive deflectoare;

d) schema cu arzător singular de gaze combustibile, amplasat la polul inferior al aparatului sferic și cu compensarea efectelor termice locale prin utilizarea centurilor de rezistori electrici etc.

În general, schema tehnologică de tipul *a* se preferă celei de tipul *d* deoarece amplasarea arzătorului singular de gaze combustibile la polul inferior al aparatului sferic facilitează, de la bun început, un parcurs preferențial al fluxului termic, corespunzător parcursului cvasidiametral al gazelor fierbinți vehiculate în interior prin tirajul natural care se creează în sistem, asigurînd astfel un cîmp termic cu mari neuniformități.

Schema tehnologică de tipul *b* realizează uniformizarea corespunzătoare a fluxului termic și, deci, a cîmpului de temperatură pe suprafața interioară a aparatului sferic, datorită utilizării unor dispozitive deflectoare avînd forma constructiv-geometrică, poziția și dimensiunile tehnologice exemplificate în figurile 4 și 5, respectiv în tabelul 2.

Dimensionarea tehnologică a capetelor de insuflare etajată a gazelor fierbinți se va face astfel, încît debitul total Q al gazelor respective să fie repartizat (Q_1, Q_2, Q_3) la cele trei niveluri, corespunzătoare dispozitivelor deflectoare (fig. 4 și 5), proporțional cu volumul ce trebuie încălzit, așa cum rezultă din figura 6:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3,$$

în care:

$$Q_1 = 0{,}3\ Q;\quad Q_2 = 0{,}4\ Q;\quad Q_3 = 0{,}3\ Q,$$

$$Q = \frac{\pi\, d^2}{4}\ v = Kd^2;$$

$$Q_2 + Q_3 = 0{,}7\ Q = K(d_2^2 + d_3^2) = K(d')^2 = 0{,}7\ Kd^2,$$

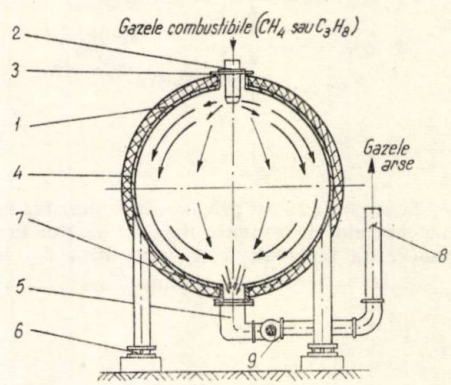


Fig. 3:

1 — aparatul sau recipientul sferic; *2* — arzătorul singular de gaze combustibile (arzător de mare viteză și putere); *3* — placa de obturare, superioară; *4* — sistemul constructiv termoizolant (realizat din saltele de vată minerală); *5* — tubulatura de evacuare a gazelor arse; *6* — rolele de susținere; *7* — centurile de rezistori; *8* — clapeta de reglare manuală sau automată; *9* — exhaustorul.

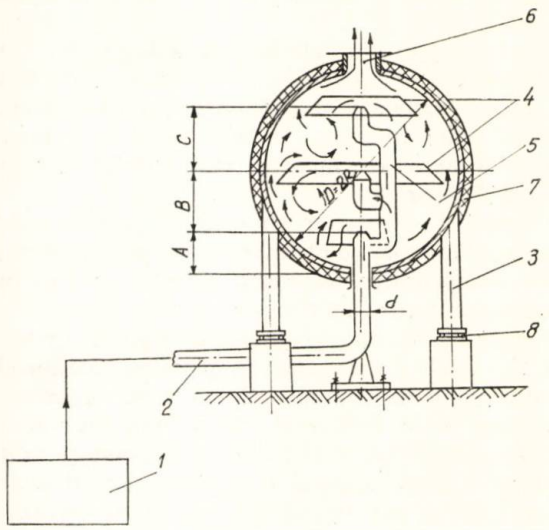


Fig. 4:

1 — generatorul de gaze fierbinți; *2* — tubulatura pentru vehicularea gazelor fierbinți; *3* — picioarele (coloanele de susținere ale) aparatului (recipientului) sferic; *4* — dispozitivele deflectoare; *5* — tubulatura interioară pentru gaze fierbinți, prevăzută cu trei capete de insuflare etajată; *6* — gura de vizitare superioară; *7* — sistemul constructiv termoizolant (realizat din saltele de vată minerală); *8* — rolele de susținere.

$$A = (0{,}4 \ldots 0{,}3)\ R, \quad B = (0{,}6 \ldots 0{,}7)\ R,$$
$$C = (0{,}5 \ldots 0{,}6)\ R.$$

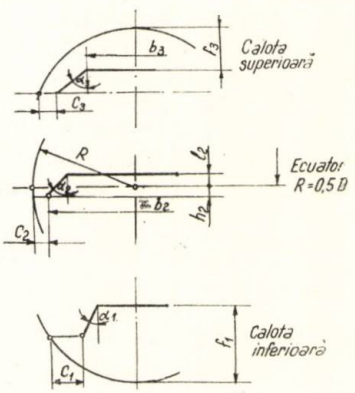


Fig. 5. Forma constructiv-geometrică, poziția și dimensiunile tehnologice informative (tabelul2) ale dispozitivelor deflectoare montate în interiorul aparatelor (recipientelor) sferice.

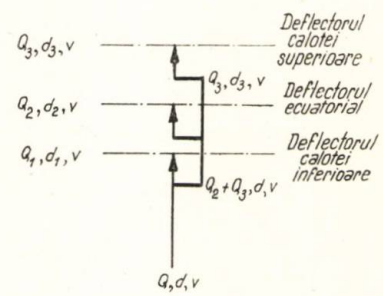


Fig. 6. Schema de calcul privind dimensionarea tehnologică a capetelor de insuflare etajată a gazelor fierbinți (semnificația reperelor 2 și 5 conform fig. 4).

în care:

- d este diametrul tehnologic al tubulaturii de intrare a gazelor fierbinți, respectiv al tubulaturii pentru vehicularea gazelor fierbinți (fig. 4), m;
- v — viteza de vehiculare, la intrare, a gazelor fierbinți, m/s;

Tabelul 2

DIMENSIUNILE TEHNOLOGICE ALE DISPOZITIVELOR DEFLECTOARE MONTATE ÎN INTERIORUL APARATELOR SFERICE (fig. 4)

Zona de amplasare (fig. 5)	Mărimea constructiv-dimensională	Valoarea informativă
Calota inferioară	α_1, — grd	60—80
	c_1, — mm	(0,05—0,08) R
	f_1, — mm	(0,40—0,50) R
Ecuatorul	α_2, — grd	45—70
	c_2, — mm	(0,10—0,15) R
	e_2, — mm	0,10 R
	h_2, — mm	0,05 R
	b_2, — mm	1,80 R
Calota superioară	α_3, — grd	30—60
	c_3, — mm	(0,08—0,12) R
	f_3, — mm	(0,30—0,40) R
	b_3, — mm	10 d

$$K = \frac{\pi v}{4} \text{ — factor cinetic, m/s,}$$

rezultă:

$$d_1 = 0{,}5477\ d;$$
$$d_2 = 0{,}6325\ d;$$
$$d_3 = 0{,}5477\ d;$$
$$d' = 0{,}8367\ d,$$

în cazul exemplificativ $d = 250$ mm, obținîndu-se: $d_1 = d_3 = 136{,}9$ mm; $d_2 = 158{,}1$ mm; $d' = 209{,}2$ mm.

Evident, valorile definitive ale mărimilor de tip Q, v și d se vor putea adopta numai după elaborarea concretă a proiectelor și programelor reale TTI, respectiv odată cu încheierea bilanțurilor corespunzătoare.

Particularitățile (avantajele și dezavantajele) schemei cu vehiculare interioară de gaze fierbinți (fig. 4), față de schema cu arzător singular (fig. 3), în cazul tratamentului termic integral al aparatelor sferice, sînt identice cu cele puse în evidență mai înainte în cazul TTI al aparatelor tehnologice agabaritice de tip cilindric, verticale (fig. 1 și 2).

Pentru evitarea efectelor defavorabile ale unor probabile dilatații împiedicate, care se pot manifesta în timpul și pe durata efectuării tratamentelor termice integrale ale aparatelor tehnologice agabaritice, ca rezultat direct al modificării cîmpurilor termice, o atenție aparte trebuie acordată rezolvării practice corespunzătoare a problemelor privind modurile și sistemele de rezemare, așa-numita rezemare liberă, fără legături, cu multiple grade de libertate dinamică (fig. 3, 4), nefiind indicată în toate cazurile.

Concluzii

Față de multiplele posibilități existente, alegerea uneia sau alteia dintre metodele de TTI evidențiate trebuie să reprezinte concluzia unei analize tehnico-economice concrete pentru aparatul care trebuie detensionat. Preocupările existente în prezent în unitățile din țara noastră, în colaborare cu institutele de învățămînt superior, urmăresc realizarea în viitor a unei instalații mobile de tratament termic capabilă să abordeze cîteva din aceste variante de TTI.

MARIA CONSTANTINESCU

Dizolvarea anodică a ferocromului cu formare de bicromat

I. Determinări în curent continuu

D.C. 661.321.8

The anodic dissolution of ferrochromium in alkaline medium leads to the obtention of bichromate. The current efficiency, the specific consumption of electric energy and the conversion index of chromium in Cr^{6+} depend on the current intensity, the nature and concentration of the electrolyte, the chromium content in the anode, the working temperature. Yields of about 70% are obtained by using 4 N solutions of Na_2CO_3 or NaOH, a current density of 5 A/dm^2 and the temperature of the environment.

Procedeul de obţinere a bicromaţilor alcalini prin dizolvarea anodică a aliajului de ferocrom este avantajos, deoarece pleacă de la o materie primă relativ ieftină, fabricată în cantităţi mari în industria metalurgică.

Procesul de bază care are loc la anod îl constituie dizolvarea cromului şi a fierului. Anozii de ferocrom, cu mici impurităţi de siliciu şi carbon se dizolvă, sărurile de crom (cromat şi bicromat) rămîn în soluţie, iar fierul precipită sub formă de hidroxid feric. Concomitent se degajă mici cantităţi de oxigen.

În cursul electrolizei, *p*H-ul soluţiei din imediata apropiere a anodului scade, prin formarea la anod a acidului cromic, iar cromatul trece în bicromat [1], conform următoarei reacţii:

$$Na_2CrO_4 + H_2CrO_4 \rightarrow Na_2Cr_2O_7 + H_2O \qquad (1)$$

În acest fel, tot NaOH sau Na_2CO_3 prezent în electrolit se regăseşte în produsul final.

Oxigenul degajat la anod în modul cunoscut:

$$6\,OH^- + 6\,e \rightarrow 3\,H_2O + 3/2\,O_2 \qquad (2)$$

oxidează impurităţile de siliciu şi carbon:

$$Si + O_2 \rightarrow SiO_2 \qquad (3)$$

$$C + 1/2\,O_2 \rightarrow CO \qquad (4)$$

La trecerea curentului electric soluţia din jurul anodului se colorează în galben şi apare un precipitat care conţine $Fe(OH)_3$, SiO_2, $Cr(OH)_3$ şi puţin ferocrom dezagregat mecanic.

În această lucrare se studiază influenţa principalilor parametri asupra randamentului de curent, a consumului specific de energie electrică şi a indicelui de conversie a cromului la oxidarea anodică a ferocromului în mediu alcalin, pentru determinarea condiţiilor optime, în vederea elaborării unui procedeu avantajos de obţinere electrolitică a bicromaţilor alcalini.

Parametrii de lucru studiaţi sînt:

— natura şi concentraţia electrolitului;
— natura anodului;
— densitatea anodică de curent;
— temperatura de lucru;
— durata electrolizei.

În prima parte a studiului s-a determinat efectul acestor parametri asupra procesului de dizolvare anodică a ferocromului în curent continuu şi s-a stabilit regimul optim de lucru pentru obţinerea bicromaţilor alcalini.

În a doua parte, în condiţiile optime determinate anterior s-a aplicat un curent alternativ suprapus peste curentul continuu, cu scopul îmbunătăţirii randamentului de curent.

1. Aparatura şi metodele de lucru

Pentru obţinerea electrolitică a bicromatului de sodiu s-a utilizat montajul a cărui schemă este prezentată în figura 1.

Curentul continuu este furnizat de o sursă de curent stabilizată *1*. La polul său pozitiv este legat un ampermetru de curent continuu *2*, o bobină de selfinducţie de 90 H *3* şi anodul de ferocrom *4*. De la polul negativ curentul trece printr-o rezistenţă variabilă *5* la catozii celulei de electroliză *6*.

Curentul alternativ dat de un generator de frecvenţă ORION *7* este trecut printr-un amplificator tip „Electronica" *8* şi apoi este dirijat printr-o rezistenţă variabilă *9* şi un condensator de 15 μF *10* la anodul de ferocrom. Cealaltă ieşire de la amplificator trece printr-o rezistenţă-etalon *11* şi ajunge la catozii celulei.

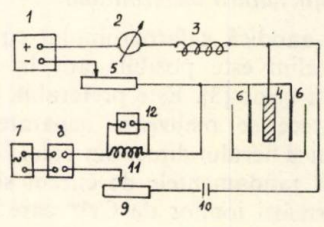


Fig. 1. Schema instalaţiei pentru obţinerea electrolitică a bicromatului de sodiu.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA ANOZILOR DE FEROCROM

Anod	Cr, %	Fe, %	Si, %	C, %
1	58,7	39,5	1,3	0,5
2	68,5	29,8	1,2	0,5
3	79,2	19,6	1,0	0,2
4	97,7	2,1	0,1	0,1

Intensitatea curentului alternativ a fost calculată din căderea de tensiune ce apare pe rezistența-etalon, măsurată cu ajutorul voltmetrului electronic de curent alternativ *12*.

Condensatorul și bobina de selfinducție servesc la separarea circuitelor de curent alternativ și curent continuu.

În prima parte a studiului determinările au fost efectuate în absența curentului alternativ, electroliza decurgînd numai în curent continuu. În partea a doua a lucrării, la celula electrolitică s-a aplicat concomitent curent continuu și curent alternativ.

Drept celulă de electroliză a servit un vas paralelipipedic de sticlă Rasotherm. Celula a fost introdusă într-un termostat, fapt care a permis menținerea constantă a temperaturii cu o aproximație de $\pm$ 0,2°C.

Anozii de ferocrom utilizați aveau formă paralelipipedică și compoziția din tabelul 1.

Catozii au fost confecționați din tablă de oțel.

Anozii de ferocrom au fost șmirgheluiți, degresați cu carbonat și prin imersare în tetraclorură de carbon și apoi activați în soluție acidă [2].

Ca electroliți s-au utilizat soluții de Na_2CO_3 și NaOH preparate din reactivi chimic puri și apă distilată.

Durata electrolizei a fost de 2 ore. După electroliză, soluția a fost încălzită la fierbere, pentru ca particulele de hidroxid feric în stare coloidală din soluție să se aglomereze. Apoi, soluția a fost filtrată pe hîrtie de filtru bandă albă.

Randamentul de curent la anod s-a calculat din rezultatele analizei fazei lichide din electrolit, prin determinarea cantității de bicromat format la trecerea unei anumite cantități de electricitate.

Indicele de conversie a fost calculat efectuînd raportul dintre cantitatea de ioni de crom determinați în soluție prin titrare și cantitatea de ioni de crom echivalentă la pierderea în greutate a anodului în timpul experienței. El reprezintă gradul de extragere a cromului din ferocrom sub formă de bicromat.

2. Date experimentale

2.1. *Influența naturii electrolitului*

Dizolvarea anodică a ferocromului cu formare de bicromați alcalini este posibilă atît în mediu acid, cît și în mediu bazic [3]. Este preferabil, însă, mediul alcalin, deoarece se realizează separarea combinațiilor cromului și fierului direct din baie. De asemenea, în mediu acid randamentele de curent sînt mai mici din cauza formării ionilor de Cr^{4+} care se depun în nămol sub formă de hidroxid, împreună cu $Fe(OH)_3$.

S-a lucrat cu soluții de Na_2CO_3 și NaOH 4 N, cu o densitate de curent anodică de 5 A/dm^2, la temperatura de 21°C. S-a utilizat anodul de ferocrom 2 (68,5% Cr) (tabelul 1). Rezultatele sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

INFLUENȚA NATURII ELECTROLITULUI ASUPRA INDICATORILOR ELECTROLIZEI

Electrolit	Randament de curent, %	Indice de conversie, % Cr^{6+} /Cr	Consum specific de energie electrică, kWh/kg
Na_2CO_3	64,4	95,6	4,60
NaOH	66,8	97,2	3,98

Din tabel se observă că în soluția de hidroxid de sodiu randamentul de curent este mai mare (cu aproximativ 2%), iar consumul specific de energie electrică este mai mic.

Indicele de conversie prezintă valori ridicate în ambele soluții. Creșterea randamentului de curent și scăderea consumului specific de energie electrică în soluții de hidroxid se explică prin aceea că dizolvarea anodului de ferocrom este mai intensă în această soluție, conductivitatea soluției este mai ridicată, iar pelicula de hidroxid feric ce se formează pe anod are un aspect coloidal și este destul de poroasă, astfel că rezistența opusă este mică, ceea ce face ca tensiunea în baie să nu crească prea mult.

În plus, în soluții de carbonat procesul de obținere a bicromatului este mai complex, datorită formării unor combinații solubile ale fierului, pentru a căror distrugere este necesar ca, înainte de filtrare, electrolitul să fie încălzit la fierbere.

Rezultate asemănătoare au fost obținute și pentru celelalte sorturi de ferocrom.

Deci, se deduce că electrolitul care conține NaOH prezintă unele avantaje, și anume:

1) randamentul de curent este mai ridicat;

2) consumul specific de energie electrică este mai scăzut;

3) filtrarea precipitatului este mai simplă.

2.2. *Influența concentrației electrolitului*

Pentru a studia modul cum acționează acest parametru asupra procesului de dizolvare anodică a ferocromului s-au utilizat soluții de NaOH și Na_2CO_3 de diferite normalități. S-a lucrat cu o densitate de curent de 5 A/dm^2, la temperatura de 21°C, cu un anod de ferocrom cu un conținut de 68,5% Cr.

În figura 2 sînt prezentate rezultatele experimentale

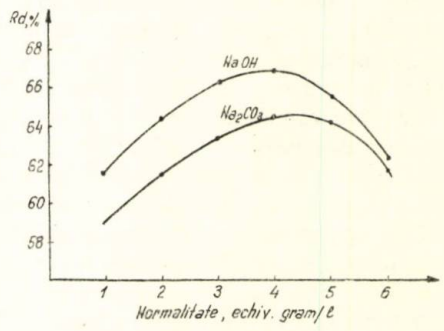


Fig. 2. Dependența randamentului de curent de concentrația soluției de electrolit pentru obținerea electrochimică a bicromatului de sodiu.

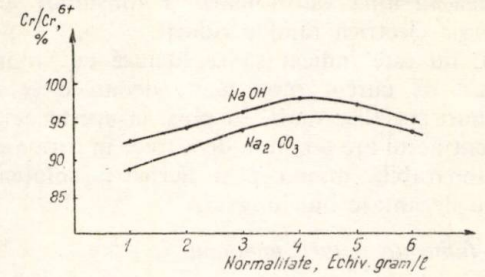


Fig. 3. Influenţa normalităţii soluţiei asupra indicelui de conversie a cromului în cazul dizolvării anodice a ferocromului.

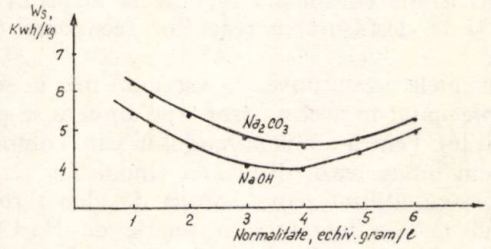


Fig. 4. Consumul specific de energie electrică în funcţie de concentraţia electrolitului la prepararea bicromatului de sodiu.

privind dependenţa randamentului de curent de concentraţia electrolitului. Se constată o creştere a randamentului de curent odată cu creşterea normalităţii pînă la valoarea 4, după care randamentul scade din nou. Deci, pentru ambii electroliţi în soluţii de 4 N curbele randament-concentraţie prezintă un maxim. Astfel, randamentul creşte de la 59,0% în soluţie de carbonat de sodiu 1 N la 64,4% în soluţii 4 N, după care scade, şi pentru concentraţia de 6 N este de 61,8%. În hidroxid de sodiu apare o comportare asemănătoare, dar intervalul de valori ale concentraţiei la care se obţin randamente ridicate este cuprins între 3 şi 4,5 N, deci maximul curbei este deplasat spre concentraţii mai mici. Totodată, concentraţiile mari de electrolit permit o separare mai bună a fierului din soluţie.

Indicele de conversie a cromului are o valoare maximă în intervalul de concentraţii 4—5 N pentru ambii electroliţi (fig. 3). După această valoare acest indicator prezintă o scădere uşoară.

Tensiunea la bornele celulei de electroliză scade odată cu creşterea conductivităţii. Consumul specific de energie electrică scade pînă în apropierea concentraţiei de 3,5—4 N, după care se obţine o uşoară creştere (fig. 4).

Comportarea ferocromului în soluţii alcaline de concentraţii diferite se explică astfel:

În băi mai puţin concentrate anodul se acoperă cu un strat brun, aderent, de $Fe(OH)_3$, care frînează dizolvarea şi măreşte tensiunea băii, ceea ce duce la obţinerea de randamente mici şi consumuri specifice de energie electrică mai ridicate. În aceste condiţii, cromul trece parţial în stare trivalentă şi precipită sub formă de hidroxid, care se regăseşte în nămol [4]. Toate acestea fac ca la concentraţii mai mici randamentul să fie mai scăzut şi consumul de energie electrică mai ridicat. La concentraţii mai mari nu se mai observă formarea de hidroxid feric pe anod, acesta rămîne lucios pînă la sfîrşitul electrolizei, dar în soluţie se regăseşte o cantitate relativ mare de nămol.

Creşterea concentraţiei în continuare duce la formarea pe anod a unei pelicule cu aspect granulos, de rezistenţă mare, care face ca tensiunea băii să crească.

Ferocromul este un aliaj care prezintă starea de tranziţie activ-pasiv [5]. În mediu alcalin, la concentraţii mari trece în stare pasivă şi dizolvarea este frînată, fapt care duce la micşorarea randamentului de curent şi la creşterea consumului specific de energie electrică [5].

Deci, concentraţiile la care se obţin randamente de curent mari şi consumuri specifice de energie electrică scăzute sînt în jurul valorii de 4 N. Concentraţiile mari de alcalii permit obţinerea unor soluţii mai concentrate în bicromat, ceea ce duce la o economie a energiei consumate pentru vaporizare, în scopul obţinerii substanţei în stare solidă.

2.3. *Influenţa densităţii de curent*

S-au efectuat determinări în soluţie de Na_2CO_3 şi NaOH 4 N la temperatura de 21°C, folosind anod cu conţinut de 68,5% Cr.

La trecerea curentului electric culoarea soluţiei se schimbă imediat în galben, şi la fundul cuvei se depune hidroxid feric.

La densităţi de curent mici anozii se acoperă cu o peliculă relativ groasă de hidroxid feric cu aspect grăunţos, destul de aderentă. La densităţi de curent mari pelicule este din ce în ce mai slab aderentă, apoi nu se mai formează, şi anodul rămîne strălucitor.

Rezultatele experimentale privind influenţa densităţii de curent asupra indicatorilor electrolizei sînt prezentate în figurile 5, 6 şi 7. Din analiza curbelor

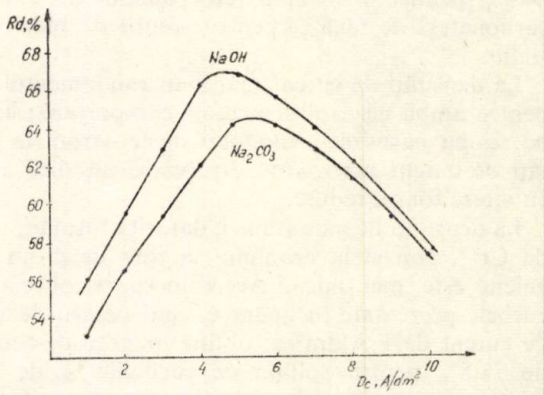


Fig. 5. Curbele randament de curent-densitate de curent anodică pentru obţinerea electrochimică a bicromatului de sodiu.

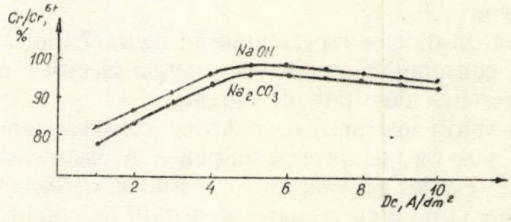


Fig. 6. Indicele de conversie a cromului ca funcţie a densităţii de curent la dizolvarea anodică a ferocromului.

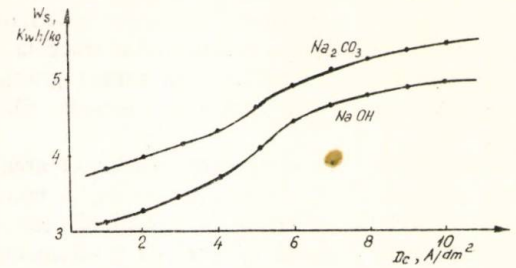


Fig. 7. Dependența consumului specific de energie electrică de densitatea de curent pentru dizolvarea ferocromului.

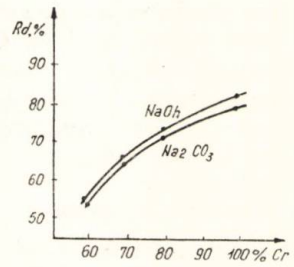


Fig. 8. Influența conținutului de crom în aliajul de ferocrom, utilizat ca anod, asupra randamentului de curent, la prepararea electrolitică a bicromatului de sodiu.

redate în figura 5 se observă că pe măsură ce crește densitatea de curent crește și randamentul de curent intensificîndu-se dizolvarea ferocromului.

La densități de curent mici se formează o cantitate de ioni Cr^{3+} care trec în precipitat, fapt care produce micșorarea randamentului. În jurul valorii de 5 A/dm² curbele randament-densitate de curent prezintă un maxim. În acest caz, valoarea randamentului este de 64,4% pentru dizolvarea ferocromului în soluții de carbonat și de 66,8%, pentru soluții de hidroxid de sodiu.

La densități de curent mai mari randamentul scade pentru ambii electroliți. Această comportare este pusă pe seama pasivizării anodului de ferocrom la densități de curent mari, cînd dizolvarea anodică are loc cu viteze foarte reduse.

La densități de curent mici, datorită formării ionilor de Cr^{3+}, conversia cromului la ioni de crom hexavalent este mai mică. Acest lucru se observă din curbele prezentate în figura 6, cînd pentru densitatea de curent de 1 A/dm² se obține un grad de conversie de 78,5% pentru soluția de carbonat și de 82,5% pentru soluția de hidroxid. Valorile maxime pentru acest indicator se obțin la densitatea de curent de 5 A/dm², aceeași la care se obțin randamente maxime. La densități de curent mai mari indicele de conversie scade ușor.

Analiza datelor reprezentate în figura 7 indică mărirea consumului specific de energie electrică odată cu creșterea densității de curent.

La valori mai mari de 6 A/dm² creșterea este mai lentă și se obține aproape un palier. Această comportare se explică prin faptul că tensiunea de electroliză crește continuu cu creșterea densității de curent, deci se va mări și consumul specific de energie electrică. În același timp, pe anod se formează un film pasivant de hidroxid feric, de rezistență mare, care face ca tensiunea să aibă valori mari, și consumul specific de energie electrică rămîne ridicat.

Deci, nu este indicat să se lucreze cu valori ale densității de curent prea mari, deoarece se obțin consumuri specifice mari. În plus, la aceste densități de curent fierul are tendința de a trece în formă coloidală, separabilă numai prin fierberea soluției sau printr-o decantare îndelungată.

2.4. *Influența naturii anodului*

Randamentul de curent în cazul obținerii bicromatului prin dizolvarea anodică a ferocromului nu poate atinge 100%, deoarece o parte din cantitatea de electricitate consumată servește la dizolvarea fierului și la desfășurarea reacțiilor secundare (reacția 2).

Elementele constitutive ale anodului trec în soluție și în precipitat în aceeași proporție în care se găsesc în aliaj [6]. Pentru a studia modul în care compoziția anodului influențează dizolvarea anodică a ferocromului, s-au utilizat patru sorturi de aliaj ferocrom (tabelul 1). S-a lucrat cu o soluție de Na_2CO_3 și NaOH 4 N, cu o densitate de curent de 5 A/dm² și o temperatură de 21°C. Rezultatele experimentale sînt prezentate în figurile 8, 9 și 10.

Din figura 8 se observă că randamentul de curent crește odată cu mărirea procentului de crom în aliaj. Astfel, atunci cînd se utilizează aliaje sărace în crom (58,7% Cr) randamentul de curent este de 53,05% în soluție de carbonat și de 54,96% în soluție de Na OH. În cazul aliajelor cu conținut foarte mare de crom (97,7% Cr), randamentele de curent ating 79,3% și, respectiv, 82,1%.

Indicele de conversie crește cu 5% în soluție de carbonat alcalin, pentru mărirea conținutului de crom de la 58,7 la 97,7%, și numai cu 2,6% pentru soluție de hidroxid de sodiu.

Pentru soluții de carbonat și hidroxid, valorile indicelui de conversie pentru anodul cu conținut foarte mare de crom (97,7%) sînt foarte apropiate.

Consumul specific de energie electrică scade odată cu îmbogățirea aliajului în crom. Astfel, în carbonat, de la valoarea de 7,1 kWh/kg, obținut pentru aliajul cel mai sărac, acest indicator scade la 3,1 kWh/kg, pentru aliajul de 97,7% Cr, iar în soluție de hidroxid, de la 6,15 kWh/kg scade la 2,8 kWh/kg.

Deci, se poate trage concluzia că aliajele cu cît sînt mai bogate în crom cu atît îmbunătățesc indicatorii electrolizei și simplifică procesul tehnologic.

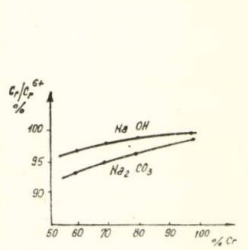


Fig. 9. Dependența indicelui de conversie a cromului de conținutul de crom al anodului la dizolvarea electrolitică a ferocromului.

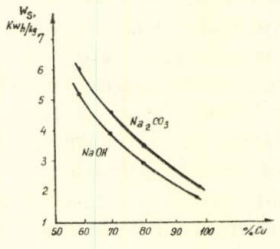


Fig. 10. Consumul specific de energie electrică în funcție de procentul de crom din anod la dizolvarea ferocromului.

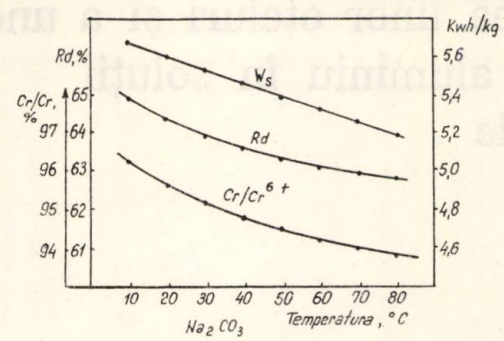


Fig. 11. Influenţa temperaturii asupra indicatorilor electrolizei la fabricarea bicromatului în electrolit de Na_2CO_3.

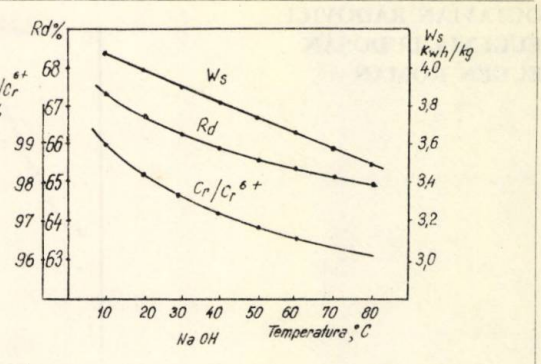


Fig. 12. Influenţa temperaturii asupra indicatorilor electrolizei la obţinerea bicromatului alcalin din soluţie de NaOH.

2.5. *Efectul temperaturii*

Influenţa acestui parametru a fost studiată utilizînd un anod de ferocrom cu un conţinut de 68,5% Cr, iar ca electrolit soluţii de Na_2CO_3 şi NaOH 4 N. S-a aplicat o densitate de curent de 5 A/dm² şi temperaturi diferite, între 10 şi 80°C.

Efectuarea electrolizei la temperaturi superioare mediului ambiant are efect defavorabil asupra randamentului de curent (fig. 11 şi 12).

Randamentul de curent scade monoton cu creşterea temperaturii pentru ambele soluţii.

Această dependenţă se explică prin tendinţa care se observă la anozi, de a se acoperi cu un strat de hidroxid feric, care devine tot mai aderent odată cu creşterea temperaturii şi care constituie o barieră pentru dizolvarea aliajului.

În acelaşi timp cu creşterea temperaturii are loc scăderea supratensiunii de descărcare a ionilor hidroxil, fiind favorizat procesul de degajare a oxigenului în detrimentul dizolvării anodului. Deci, o parte din curentul anodic este utilizat pentru reacţia secundară de descărcare a ionilor de OH, fapt care duce la micşorarea randamentului.

În general, la orice temperatură, la dizolvarea cromului se formează toate gradele de oxidare ale acestui metal, dar la fiecare temperatură este favorizat unul dintre ele [7, 8]. Cromul, la temperaturi mai coborîte, dă forme de valenţă superioară (Cr^{6+}). Aceasta face ca indicele de conversie să scadă cu creşterea temperaturii, concluzie în concordanţă cu rezultatele experimentale prezentate în figurile 11 şi 12. Astfel, în soluţie de carbonat, indicele de conversie la temperatura de 10°C este de 96,3%, iar pentru temperatura de 80°C valoarea sa scade la 93,8%.

La temperatura mediului ambiant acest indicator are valori suficient de ridicate, şi anume 95,6% pentru soluţii de carbonat alcalin şi 98,2% pentru soluţii de hidroxid.

Tensiunea la bornele băii electrolitice scade cu creşterea temperaturii, fapt care duce la scăderea consumului specific de energie electrică. Din analiza datelor experimentale reiese o scădere de 0,48 kWh/kg pentru creşterea temperaturii de la 10 la 80°C în soluţie de Na_2CO_3 şi de 0,57 kWh/kg în soluţii de NaOH.

Trebuie găsit un compromis între scăderea consumului specific de energie electrică odată cu creşterea temperaturii şi consumul suplimentar de energie necesar menţinerii temperaturii ridicate în electrolit.

3. Concluzii

Rezultatele experimentale obţinute ne îndreptăţesc să considerăm că obţinerea bicromaţilor alcalini prin oxidarea anodică a ferocromului este realizabilă. Procedeul electrochimic prezintă unele avantaje faţă de metoda chimică, şi anume:

1. Fazele procesului sînt mai puţine, deci se obţine o simplificare a tehnologiei.

2. Randamentul de conversie a cromului din materia primă în produsul finit este foarte mare (peste 90% faţă de 60% în procedeele chimice).

3. Aproape întreaga cantitate de alcalii utilizată ca electrolit trece sub formă de produs finit, pe cînd în procedeul chimic 60% din soda utilizată trece în Na_2SO_4.

Ca dezavantaj al procedeului electrochimic ar fi consumul de energie electrică; printr-o exploatare judicioasă a instalaţiei, însă, această cheltuială suplimentară ar fi mai mică decît cheltuielile care se fac în cazul procedeului chimic pentru evaporarea soluţiilor mai diluate în bicromat.

Randamentul de curent este de circa 65—70% şi chiar mai mare pentru aliaje bogate în crom, dacă se respectă următoarele condiţii:

— densitatea de curent de 5 A/dm²; se poate lucra în condiţii bune şi cu densităţi mai mari pentru intensificarea procesului;

— concentraţia electrolitului 4 N;
— temperatura mediului ambiant.

Anozii pot fi utilizaţi, teoretic, pînă la consumarea lor integrală, întrucît nu-şi modifică compoziţia în timpul electrolizei.

Soluţia finală conţine 130—240 g/l Cr^{6+}.

Bibliografie

1. Agladze, P. I., şi Ionatamişvili, T. V. Soobscenia Akad. Nauk Gruzin SSSR **10**, 1956.
2. Aronavitz, G., Hackerman, N. J. Electrochem. Soc. **110**, 1963, p. 633.
3. Agladze, P. I., Ionatamişvili, T. V. J. Prikladnoi Himii. **29**, 1956, p. 1365.
4. Erdey-Gruz, T. Kinetics of electrodeprocesses, Budapest, 1972, p. 331
5. Constantinescu, M. Rev. Chim., **27**, nr. **6**, 1976.
6. Kolotîrkin, I. M., Z. Elektrochem. **62**, 1958, p. 664.
7. Besson, J., Schätzer, W., Ann. Univ. Saraviensis **4**, 1955, p. 67.
8. Knoedler, R., Heusler, K. E., Electrochim. Acta **17**, 1972, p. 197.

OCTAVIAN RADOVICI
EUGENIA LUDOȘAN
EUGEN ROMAN

Coroziunea unor oțeluri și a unor aliaje de aluminiu în soluții amoniacale

D.Ç. 620.193:669.14.018.8:669.15

The corrosion of some steels and aluminium alloys in impurified ammoniacal solutions (50—200 g/l NH_3) has been investigated. The carbon and stainless steels have a good resistance in pure ammoniacal solutions and in presence of ethylic alcohol, diethyl amine and sodium hydroxide. Ammonium carbonate can strongly intensify the corrosion of carbon steels. Initially, the aluminium alloys are strongly corroded by ammoniacal solutions, but the corrosion is stopped in time. Even low concentration (0,1%) of sodium hydroxide increases the corrosion rate. In contrast with aluminium alloys, whose corrosion ceases in several hours, pure aluminium keeps on rapidly solving in presence of NaOH.

Aliajele feroase au o bună rezistență la coroziune în soluții apoase în domeniul de *p*H cuprins între 8 și 12. Această comportare se datorește formării filmelor de pasivitate protectoare pe suprafața metalică [1]. Soluțiile apoase de amoniac nu diferă, în principal, în ceea ce privește coroziunea aliajelor feroase, de celelalte soluții alcaline. Oțelul carbon este pasivat ușor în soluții diluate (2,5%), coroziunea devenind neglijabilă la o concentrație de 50%. Absența completă a apei (amoniac lichid anhidru) determină, însă, apariția coroziunii intercristaline (în special în zonele de sudură). De aceea, pentru transportul și depozitarea amoniacului lichid în recipiente de oțel carbon, se recomandă adăugarea unei cantități mici de apă [3].

Domeniul de utilizare a oțelurilor inoxidabile este mult mai larg, în ceea ce privește temperatura, cazurile de coroziune fiind datorate numai unor condiții speciale, ce apar în anumite instalații industriale.

Factorii care determină coroziunea aliajelor feroase în instalații industriale sînt, în principal, impuritățile. Oțelurile 18—8 Cr—Ni și 18—8—2 Cr—Ni—Mo suferă o intensă coroziune în puncte în amestecul amoniac lichid—amine, în prezența clorurii de amoniu, a clorurilor organice sau a altor impurități. Amestecul dimetilamină — amoniac — apă devine corosiv pentru oțelurile carbon în prezența ionilor de Cu^{2+}, Cl^-, OH^-, CO_3^{2-} sau a formaldehidei, acetaldehidei etc. [2]. În literatura de specialitate se consideră că oxigenul și bioxidul de carbon sînt promotori importanți ai coroziunii oțelurilor carbon din instalațiile industriale cu medii amoniacale. Viteza de coroziune în soluții cu 20—30 mg/l CO_2 este de 0,10—0,12 mm/an și crește puternic cu temperatura [4].

Datorită solubilității lui, cu formare de aluminați solubili, aluminiul și aliajele lui sînt materiale neindicate, în general, pentru medii alcaline. Totuși, spre deosebire de soluțiile hidroxizilor alcalini, soluțiile amoniacale au o acțiune corosivă redusă asupra aluminiului și a aliajelor sale. În soluții diluate de amoniac (10%), aluminiul pur este atacat inițial puternic, coroziunea devenind neglijabilă după cîteva ore, datorită formării unui strat de oxid protector pe suprafață. La agitarea soluției, însă, acest strat este ușor îndepărtat [5].

În continuare vor fi prezentate cîteva rezultate privind coroziunea unor oțeluri carbon și inoxidabile, precum și a unor aliaje de aluminiu în soluții amoniacale de diverse concentrații, în absența și în prezența unor impurități.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA OȚELURILOR ÎNCERCATE

Nr. crt.	Oțel	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
1	Oțel inoxidabil	0,17	1,15	1,21	—	—	19	7,6	0,585
2	Oțel inoxidabil 2	0,08	1,41	0,52	0,03	0,001	17,57	10,6	0,45
3	Oțel carbon 1	0,17	1,37	0,39	0,03	0,035	urme	0,04	0,01
4	Oțel carbon 2	0,14—0,22	0,5—0,2	0,7	0,06	0,045	—	—	—
5	Oțel carbon 3	0,19	0,75	urme	0,008	—	0,09	0,05	0,01

Tabelul 2

COMPOZIȚIA ALIAJELOR DE ALUMINIU ÎNCERCATE

Nr. crt.	Aliaj	Al	Si	Mg	Mn	Fe	Cu	Pb
1	Aliaj de aluminiu 1	99,5	—	—	—	—	—	—
2	Aliaj de aluminiu 2	bază	0,45	1,78	0,56	0,25	3,95	—
3	Aliaj de aluminiu 3	bază	0,24	3,40	0,19	0,24	—	0,01

Partea experimentală

Pentru încercări au fost folosite eşantioane de oţel carbon, oţel inoxidabil şi aliaje de aluminiu, a căror compoziţie este dată în tabelele 1 şi 2.

Compoziţia soluţiilor şi condiţiile de lucru au fost următoarele:

— soluţii amoniacale, concentraţie 0—200 mg/l NH_3, temperatura 25—70°C;

— soluţii amoniacale cu alcool etilic, concentraţie 200 g/l NH_3, 10% alcool etilic, temperatura 25°C;

— soluţii amoniacale cu dietilamină, concentraţie 200 g/l NH_3, 20% dietilamină, temperatura 25°C;

— soluţii amoniacale cu carbonat de amoniu, concentraţie 200 g/l NH_3, 0,1—1% $(NH_4)_2CO_3$, temperatura 25—70°C;

— soluţii amoniacale cu hidroxid de sodiu, concentraţie 200 g/l NH_3, 1% NaOH, temperatură 25°C.

Pentru testare s-au folosit metoda imersiei totale şi metode electrochimice. Pentru obţinerea unor rezultate reproductibile, înainte de introducerea în mediul corosiv, suprafaţa probelor a fost supusă următorului tratament: polizare mecanică cu hîrtie metalografică, degresare în benzen la fierbere, decapare (sol. HNO_3, HF pentru oţeluri şi sol. H_3PO_4, H_2SO_4, HNO_3 pentru aliaje de aluminiu), spălare cu apă şi acetonă.

Pentru încercările la 25°C, probele au fost imersate în vase de sticlă pe o perioadă de 20 de zile. Încercările la temperatura de 70°C s-au efectuat într-o instalaţie specială de presiune.

Pentru obţinerea unor informaţii asupra proceselor care au loc la contactul metal — mediu corosiv, s-au efectuat măsurători electrochimice asupra unor electrozi din oţel inoxidabil nr. 1, oţel carbon nr. 2 şi pentru aliajul de aluminiu nr. 1. Pregătirea suprafeţei electrozilor (1 cm^2) a fost aceeaşi ca în metoda imersiei totale. S-a urmărit stabilirea stării staţionare prin măsurarea variaţiei potenţialului în timp faţă de electrodul saturat de calomel. După stabilirea relativă a potenţialului, s-au trasat curbele de polarizare prin metoda potenţiostatică cvasistaţionară. Măsurătorile au fost efectuate la temperatura camerei.

Rezultate şi discuţii

1. *Coroziunea oţelurilor în soluţii amoniacale*

Valorile prezentate în tabelul 3 arată că oţelurile inoxidabile studiate au o viteză de coroziune redusă, puţin dependentă de *p*H-ul soluţiei (sub $1 \cdot 10^{-3}$ mm/an atît în apă distilată, cît şi în soluţia cu 200 g/l NH_3).

În cazul oţelurilor carbon, de la o stabilitate mică în apă distilată (5,2—7,3 · 10^{-2} mm/an), trec treptat, pe măsură ce creşte conţinutul în amoniac al soluţiei în grupa aliajelor foarte stabile (sub $1 \cdot 10^{-3}$ mm/an).

Rezultatele prezentate anterior sînt confirmate de măsurătorile electrochimice. Potenţialul oţelului carbon în apă distilată (*p*H $\approx$ 6) este situat la o valoare de —570 mV. În prezenţa amoniacului se deplasează spre valori pozitive (—300 mV), fapt care atestă formarea unui film de pasivitate pe suprafaţă (fig. 1), care va determina o scădere importantă a vitezei de coroziune.

La oţeluri inoxidabile, deplasarea potenţialului în soluţii amoniacale faţă de apă distilată este mică (circa 90 mV). Pentru condiţiile date, nu va exista o deosebire esenţială între comportarea la coroziune a oţelurilor carbon faţă de cele inoxidabile.

Este interesant faptul că o activare a suprafeţei oţelului carbon (eventual prin cuplare cu un metal mult mai electronegativ) schimbă în mare măsură comportarea acestuia faţă de soluţiile amoniacale. Oţelul trece în stare activă cu un potenţial de circa —1000 mV, repasivarea fiind dificilă (curent critic de pasivare de ordinul a $1 \cdot 10^{-3}$ A/cm^2 — fig. 2).

Creşterea temperaturii la 70°C produce doar o uşoară creştere a vitezei de coroziune pentru oţeluri carbon în soluţie cu 200 g/l NH_3 (1,6—2 · 10^{-3} mm/an).

2. *Influenţa impurităţilor asupra coroziunii oţelurilor în soluţii amoniacale*

Adaosul de dietilamină nu constituie un factor de creştere a vitezei de coroziune, aceasta rămînînd în toate cazurile sub $1 \cdot 10^{-3}$ mm/an. Alcoolul etilic măreşte nesemnificativ viteza de coroziune (2,79 · 10^{-3} pentru oţelul carbon 1, 1,37·10^{-3} pentru oţelul carbon 2 şi 1,1·10^{-3} mm/an pentru oţelul inoxidabil 2).

Hidroxidul de sodiu şi carbonatul de amoniu nu influenţează comportarea la coroziune a oţelurilor inoxidabile. Hidroxidul de sodiu în concentraţie de

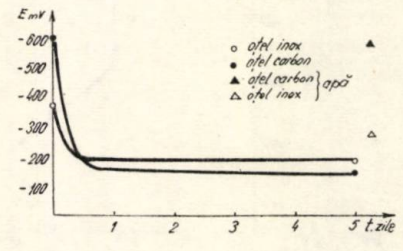


Fig. 1. Dependenţa potenţial — timp pentru oţeluri în soluţie cu 200g/l NH_3:
o — oţel inox; • — oţel carbon; ▲ — oţel carbon; Δ—oţel inox.

Tabelul 3

COROZIUNEA OȚELURILOR ÎN SOLUȚII AMONIACALE

Nr. crt.	Aliaj	Viteza de coroziune, mm/an			
		apă distilată	+50 g/l NH_3	+100 g/l NH_3	+200 g/l NH_3
1	Oțel inoxidabil 1	$< 1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$< 1{,}00 \cdot 10^{-3}$	$< 1{,}00 \cdot 10^{-3}$	$< 1{,}00 \cdot 10^{-3}$
2	Oțel inoxidabil 2	$< 1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$< 1{,}00 \cdot 10^{-3}$	$< 1{,}00 \cdot 10^{-3}$	$< 1{,}00 \cdot 10^{-3}$
3	Oțel carbon 1	$5{,}2 \cdot 10^{-2}$	$1{,}44 \cdot 10^{-3}$	$1{,}37 \cdot 10^{-3}$	$< 1{,}00 \cdot 10^{-3}$
4	Oțel carbon 2	$7{,}3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1{,}00 \cdot 10^{-3}$
5	Oțel carbon 3	$6{,}6 \cdot 10^{-2}$	$2{,}73 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1{,}00 \cdot 10^{-3}$

Tabelul 4

INFLUENȚA HIDROXIDULUI DE SODIU ȘI A CARBONATULUI DE AMONIU ASUPRA COROZIUNII OȚELURILOR CARBON (SOL. 200g/l NH_3)

Nr. crt.	Oțel	Viteza de coroziune, mm/an			
		martor	1% NaOH	0,1%$(NH_4)_2CO_3$	1%$(NH_4)_2CO_3$
1	Oțel carbon 1	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$3{,}33 \cdot 10^{-3}$	$2{,}40 \cdot 10^{-2}$	$4{,}0 \cdot 10^{-2}$
2	Oțel carbon 2	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1{,}00 \cdot 10^{-3}$	$1{,}05 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$
3	Oțel carbon 3	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1{,}00 \cdot 10^{-3}$	$1{,}00 \cdot 10^{-3}$	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$

1% duce la o ușoară creștere a vitezei de coroziune pentru oțelul carbon 1.

Prin adăugarea carbonatului de amoniu în concentrație de numai 0,1%, se produce o accelerare importantă a coroziunii oțelului carbon 1, la o concentrație de 1% și oțelul carbon 2 devenind mai puțin stabil (tabelul 4).

Curba de polarizare catodică prezentată în figura 3 poate da o explicație a creșterii vitezei de coroziune a oțelului carbon în prezența carbonaților. Spre deosebire de soluțiile amoniacale simple, unde activarea presupunea o deplasare puternică a potențialului spre valori negative, în acest caz activarea este destul de ușoară. Oțelul carbon poate trece ușor din stare pasivă în stare activă, deci la o coroziune mult mai intensă, sub influența unor factori necontrolabili, în special într-o instalație industrială. Ca și în cazul prezentat la soluții amoniacale, trecerea inversă activ-pasiv este dificilă.

Creșterea temperaturii la 70°C nu schimbă vitezele de coroziune în soluții amoniacale cu carbonat de amoniu.

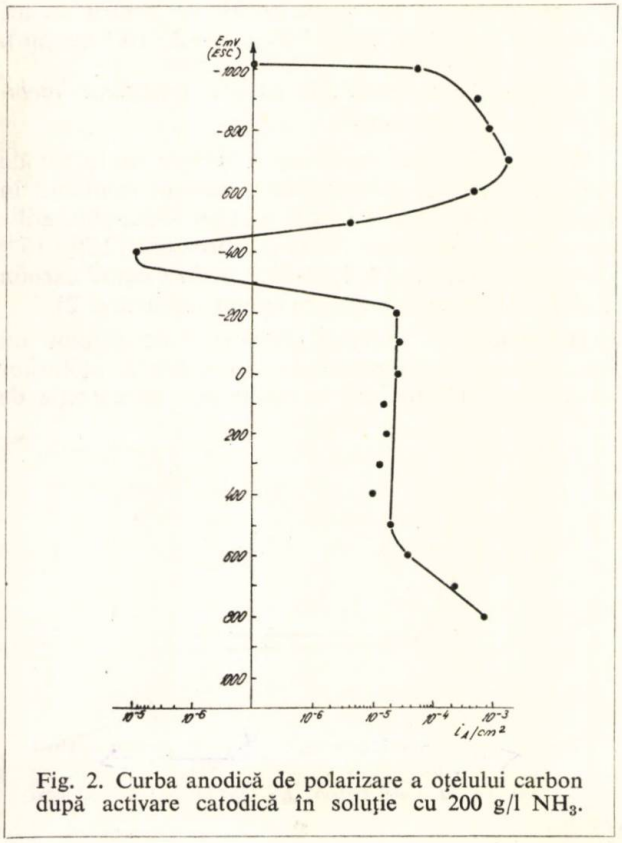


Fig. 2. Curba anodică de polarizare a oțelului carbon după activare catodică în soluție cu 200 g/l NH_3.

3. *Coroziunea aliajelor de aluminiu în soluții amoniacale*

În soluții amoniacale, viteza de coroziune a aliajelor de aluminiu este mare (în special în soluții mai diluate) în primele ore după imersare. După o perioadă mai lungă de timp, procesul de coroziune încetează în mod practic (în tabelul 5 valorile date includ

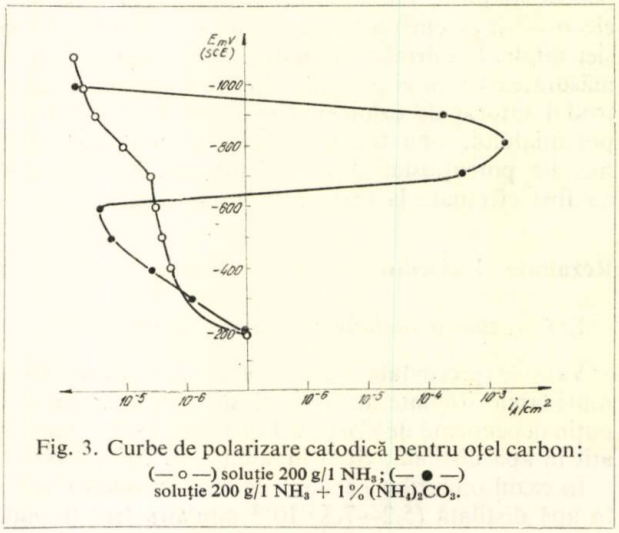


Fig. 3. Curbe de polarizare catodică pentru oțel carbon: (— o —) soluție 200 g/l NH_3; (— ● —) soluție 200 g/l NH_3 + 1% $(NH_4)_2CO_3$.

Tabelul 5

VITEZA DE COROZIUNE A ALIAJELOR DE ALUMINIU ÎN SOLUȚII AMONIACALE

Nr. crt.	Aliaj	Viteza de coroziune, mm/an				
		apă distilată 10 zile	+50 g/lNH_3 5 h	+100 g/lNH_3		+200 g/l NH_3 10 zile
				5 h	15 h	
1	Aliaj de aluminiu 1	$4,07 \cdot 10^{-3}$	23,06	20,27	1,14	$4,97 \cdot 10^{-2}$
2	Aliaj de aluminiu 2	$4,68 \cdot 10^{-2}$	29,48	25,02	$9,8 \cdot 10^{-1}$	$1,55 \cdot 10^{-1}$
3	Aliaj de aluminiu 3	$1,11 \cdot 10^{-1}$	25,18	23,73	1,04	$7,25 \cdot 10^{-2}$

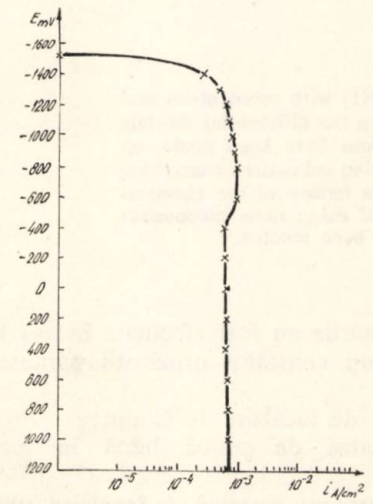


Fig. 4. Curbă de polarizare anodică pentru aluminiu în soluție cu 200g/l NH_3

și pierderile mari din primele ore). Pe suprafața probelor se observă formarea unor produși de coroziune de culoare albă pentru aluminiu și de culoare închisă pentru aliaje (probabil oxizi de fier, mangan etc.). În cazul aluminiului, produșii sînt ușor de îndepărtat, însă la aliaje aderența este mare.

Măsurarea potențialului aluminiului față de electrodul saturat de calomel în soluție cu 200 g/l NH_3 arată o valoare de —1600 mV pentru primele ore de dizolvare rapidă și de —1530 mV după încetarea coroziunii. Variația mică a potențialului presupune o diminuare a vitezei de coroziune prin acumulare de produși de coroziune pe suprafață, nu prin pasivare. Curba anodică de polarizare, înregistrată după stabilizarea potențialului, indică o dizolvare anodică puternică și independentă de potențial, tocmai datorită prezenței unui strat neprotector de produși de coroziune pe suprafață (fig. 4).

Prin adăugarea alcoolului etilic sau a dietilaminei, comportarea aliajelor de aluminiu nu se schimbă.

Carbonatul de amoniu crește puțin viteza de coroziune pentru aluminiu și o scade pentru aliaje. În schimb, hidroxidul de sodiu mărește considerabil viteza de coroziune a aluminiului (242 mm/an). Spre deosebire de cele două aliaje, unde coroziunea încetează după cîteva ore, aluminiul continuă să se dizolve pînă la trecerea totală în soluție. Dizolvarea puternică a aluminiului, chiar la o concentrație mică de hidroxid de sodiu, se poate explica prin formarea aluminaților cu solubilitate mare, spre deosebire de soluțiile amoniacale unde se formează oxizi insolubili.

Datele privitoare la coroziunea aliajelor de aluminiu în soluții amoniacale impurificate sînt date în tabelul 6.

Tabelul 6

INFLUENȚA HIDROXIDULUI DE SODIU ȘI A CARBONATULUI DE AMONIU ASUPRA COROZIUNII ALIAJELOR DE ALUMINIU ÎN SOLUȚII AMONIACALE (200 g/lNH_3).

Nr. crt.	Aliaj	Viteza de coroziune, mm/an		
		martor	NaOH	$(NH_4)_2CO_3$
1	Aliaj de aluminiu 1	$4,97 \cdot 10^{-2}$	242	$1,14 \cdot 10^{-1}$
2	Aliaj de aluminiu 2	$1,55 \cdot 10^{-1}$	13,4	$8,39 \cdot 10^{-2}$
3	Aliaj de aluminiu 3	$7,25 \cdot 10^{-2}$	22	$6,65 \cdot 10^{-2}$

Concluzii

1. Oțelurile carbon și inoxidabile prezintă o rezistență la coroziune remarcabilă în soluții amoniacale de concentrație 50—200 g/l.

2. Pentru concentrațiile studiate, repasivarea oțelului carbon activat nu se face spontan.

3. Alcoolul etilic și dietilamina nu schimbă comportarea la coroziune a aliajelor feroase în soluții amoniacale. Acest lucru este valabil și pentru hidroxidul de sodiu.

4. Carbonatul de amoniu poate determina o accelerare pronunțată a vitezei de coroziune, fapt explicat prin trecerea ușoară a oțelurilor carbon din stare pasivă în stare activă.

5. Aliajele de aluminiu se dizolvă puternic inițial în soluții amoniacale, coroziunea devenind neglijabilă în timp.

6. Carbonatul de amoniu, alcoolul etilic, dietilamina nu produc schimbări importante în coroziunea aliajelor de aluminiu în soluții amoniacale.

7. Hidroxidul de sodiu are un efect de accelerare puternică a vitezei de coroziune a aliajelor de aluminiu. Coroziunea încetează în timp pentru aliaje și continuă pentru aluminiu pur.

Bibliografie

1. Uhlig, H. H., Corrosion Handbook, John Willey, New York, 1948.
2. Sukhotin, A., Lantratova, N. Ya., Stanishevskii, P. P. Trudî Gosudarst. Inst. Priklad. Him., nr. 44, 1960, p. 28.
3. Loginow, A. W., Phelps, E. H. Corrosion, **18**, 1962, p. 299t,
4. Vorob'eva, N. A., Klinov, I. Ya., Tr. Mark. Inst. Khim. Mashinostr., **2**. nr. 1, 1970, p. 259.
5. Hines, J. C. Alluminio, **34**, nr. 5, 1965, p. 231.

▲ ▲ ▲

VIORICA NISTREANU
DUMITRU TODOR

Studiul unor compuși în stare solidă ai Be(II) cu reactivi azo-salicilici

D.C. 546.45:543—42

The authors have studied the compounds formed by Be(III) with seven mono and bisazoic reagents, derivates of the salicylic acid, by using the differential thermic analysis and the infrared spectroscopy. The determinations have been made on compounds in solid state and have given a series of interesting indications concerning the stability of the compounds, their formation way, the nature of the chemical bond of beryllium in these compounds. The possibility of using these compounds for the gravimetric determination of beryllium has also been studied.

Reactivii organici de tip azoic, care conțin în molecula lor gruparea caracteristică acidului salicilic, s-au dovedit a fi sensibili pentru determinarea spectrofotometrică a beriliului [1—7].

Unii dintre acești compuși, în anumite condiții experimentale, în special în funcție de concentrație, pot fi separați și în stare solidă. Pornind de la această premisă, s-au studiat termoanalitic și prin spectroscopie IR șapte compuși socotiți de autori ca fiind reprezentativi din punct de vedere spectrofotometric. Acest studiu a avut drept scop determinarea raportului de combinare beriliu-reactiv și stabilirea posibilității de utilizare a acestor compuși în determinări gravimetrice [8].

Caracterizarea termoanalitică a compușilor beriliului cu șapte reactivi azo-salicilici

Pentru aceasta a fost utilizată o instalație termoanalitică de tip „Derivatograf", înregistrîndu-se cele trei curbe termice: analiza termică diferențială ATD; gravimetria termică GT; gravimetria termică derivată GTD.

Determinările au fost efectuate în așa fel încît să fie menținuți constanți următorii parametri experimentali:

— viteza de încălzire 10°C/min;
— cantitatea de probă luată în lucru 0,5 ± ± 0,02 g;
— temperatura maximă de încălzire 1000°C;
— atmosfer a încuptor, statică, a mediului ambiant.

Date experimentale

Deoarece reacțiile între ionul de beriliu și reactivii organici utilizați de autori au loc în mediu alcalin, condiții în care ar putea precipita $Be(OH)_2$, se ridică întrebarea dacă Be(II) reacționează cu reactivii organici sau are loc numai o adsorbție a acestor reactivi pe hidroxidul de beriliu format. Pentru a dovedi

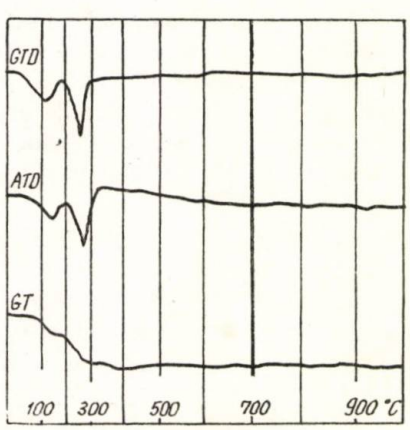


Fig. 1

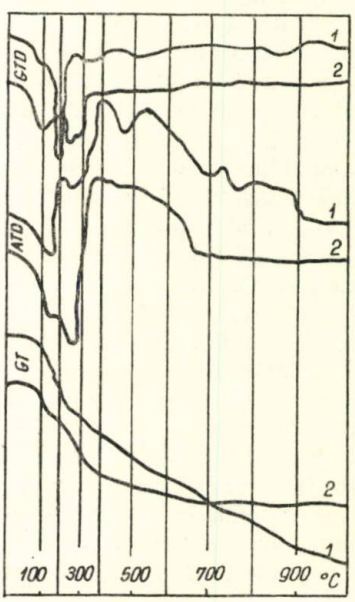


Fig. 2

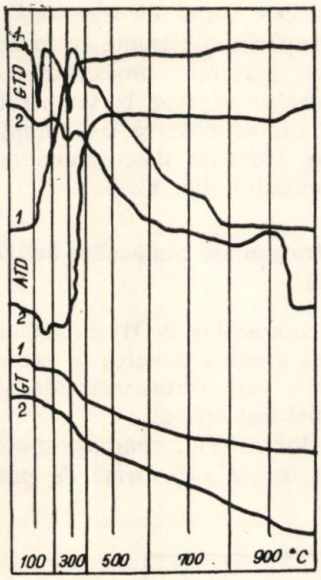


Fig. 3

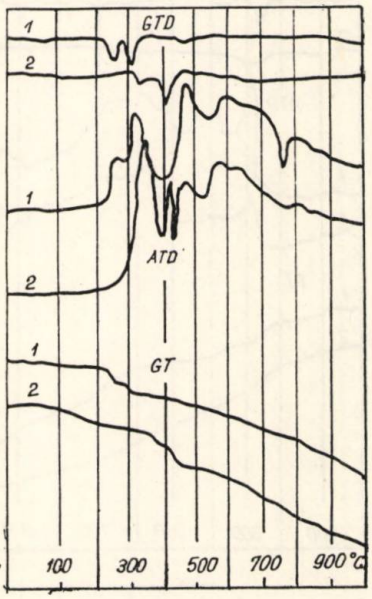


Fig. 4

aceasta s-au efectuat analize termice pe hidroxidul de beriliu în vederea stabilirii efectelor termice, studiindu-se în continuare dacă aceste efecte apar şi în compuşii beriliului cu reactivii organici studiaţi.

Din curbele termice ale $Be(OH)_2 \cdot n\ H_2O$ (fig. 1) reiese că acesta elimină apa pînă la 200°C, efectul termic al dehidroxilării situîndu-se între 200—300°C. Rezultă un reziduu de BeO stabil pînă la 1000°C.

Curbele termice ale compusului rezultat în urma reacţiei dintre Be(II) şi acidul monosalicil-azo-cromotropic (reactivul I) sînt complet diferite de cele ale sării de sodiu ale acidului respectiv (fig. 2).

În cazul reactivului (fig. 2, curbele *1*) se constată că deşi în mod teoretic ar trebui să rămînă un reziduu de Na_2SO_4 şi Na_2CO_3 de aproximativ 25% din greutate, datorită migrării acestor două săruri din locaşul de reacţie la temperatură ridicată reziduul obţinut este mult mai redus cantitativ.

În cazul compusului (fig. 2, curbele *2*) se constată că pînă la temperatura de 650°C, acesta suferă toate transformările termice ca: eliminarea apei absorbite; oxidarea substanţei organice; eliminarea grupărilor —OH; descompunerea grupărilor —COOH, rezultînd în final un reziduu format din BeO şi Na_2SO_4 în raport molar de 1:1. Este de menţionat faptul că valoarea reziduului calculat teoretic (31,202%) este în concordanţă cu cea obţinută experimental (31,65%) ceea ce indică posibilitatea utilizării acestui compus pentru determinarea gravimetrică a beriliului. De asemenea, este de menţionat că efectele termice între 200—300°C obţinute în cazul compusului Be — reactiv I, diferă esenţial de cele obţinute pentru $Be(OH)_2 \cdot n\ H_2O$. Astfel, curba GTD prezintă în acest domeniu două efecte de descompunere cu pierdere de masă:

— primul datorat celor două grupări —OH din nucleul naftenic;

— al doilea datorat grupărilor de atomi caracteristice acidului salicilic la care se leagă Be(II).

Curbele termice ale acidului difenil-4,4′-bis (azo-salicilic) (reactivul II) şi ale compusului său cu beriliu sînt date comparativ în figura 3.

Din curbele termice ale reactivului II, reiese că pînă la temperatura de 750°C el se descompune complet, rezultînd în prima fază un reziduu de Na_2CO_3, care odată cu creşterea temperaturii migrează afară din locaşul de reacţie. În cazul compusului, temperaturile efectelor termice sînt mai ridicate, atingîndu-se în final, pentru o totală piroliză, temperatura de 950°C. La prima vedere s-ar crede că şi acest compus ar putea fi folosit pentru determinarea gravimetrică a beriliului, dar valoarea reziduului nu este constantă, deoarece după punctul de topire al Na_2CO_3 de la circa 800°C, acesta migrează parţial, reziduul obţinut experimental fiind mai mic decît cel calculat teoretic.

Compusul rezultat de la acidul difenil-3,3′-metil-4,4′-bis (azo-salicilic) (reactivul III), precum şi reactivul în sine se comportă asemănător la încălzire. Ambii sînt constanţi pînă la 200°C, apoi suferă o piroliză puternică, care continuă pînă aproape de 1000°C. Totuşi se poate observa că între temperaturile efectelor termice ale reactivului şi ale compusului există un decalaj suficient (fig. 4).

Deoarece şi în acest caz există grupări — COOH, care în timpul pirolizei trec în Na_2CO_3 şi prezintă la circa 800°C un efect endotermic specific punctelor de topire, după care migrează afară din locaşul de reacţie, reactivul III nu poate fi utilizat pentru determinarea gravimetrică a beriliului.

În figura 5 sînt date curbele termice ale acidului difenil-3,3′-metoxi-4,4′-bis (azo-salicilic) (reactivul IV) şi ale compusului format de acesta cu Be(II). Se constată că atît în cazul reactivului cît şi al compusului, situaţia se prezintă în linii mari asemănător cu cazul precedent. Deosebirile care apar sînt, în ceea ce priveşte stabilitatea termică, datorită faptului că grupările metoxi —OCH_3 în poziţia 3,3′a difenilului măresc stabilitatea termică a reactivului şi compusului corespunzător faţă de grupările metil —CH_3, în aceeaşi poziţie.

Curbele termice ale compusului beriliului cu acidul difenil-4-azosalicilic-4′-azocromotropic, (reactivul V) şi ale reactivului ca atare (fig. 6) sînt asemănătoare grupei de reactivi studiată. Este totuşi de menţionat

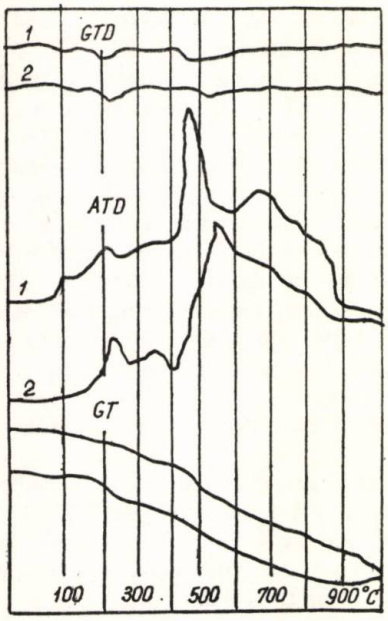


Fig. 5

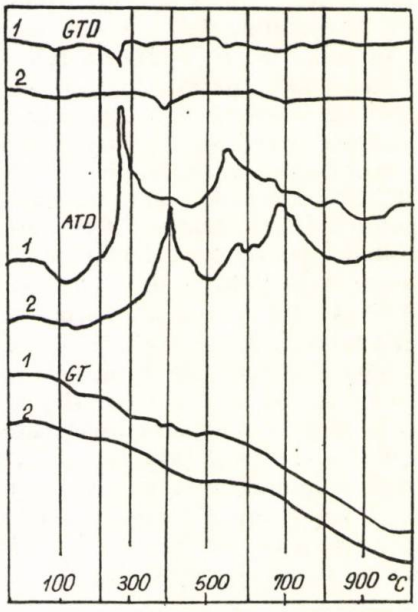


Fig. 6

că există o diferență pronunțată între temperatura de piroliză a reactivului și a compusului de peste 100°C, ceea ce denotă o stabilitate termică a compusului mult mai ridicată decît a reactivului.

În ceea ce privește reziduul, acesta este format dintr-un amestec de BeO, Na_2SO_4 și Na_2CO_3, valorile experimentale, în medie de 30,71% fiind apropiate de valorile teoretice de 29,122%.

Compusul rezultat de la acidul difenil-3,3'-metil-4-azosalicilic-4'-azocromotropic (reactivul VI) și reactivul ca atare se comportă asemănător la încălzire. Pînă la circa 200°C atît reactivul, cît și compusul sînt stabili, eliminînd numai apa adsorbită, peste această temperatură începe o piroliză puternică pînă la 1000°C (fig. 7).

Curbele termice ale acidului difenil-3,3'-metoxi-4-azosalicilic-4'-azocromotropic (reactivul VII), precum și ale compusului său cu Be (II) arată în linii mari aceeași comportare termică ca și toți compușii studiați. Este totuși de menționat că, datorită faptului că grupările substituite în pozițiile 3,3'ale difenilului au greutăți moleculare mai mari, începutul pirolizei se va face la temperatură mai scăzută. În acest caz se observă o diferențiere între reactiv și compus, reactivul descompunîndu-se cu mult înaintea compusului (fig. 8).

Studiul spectrelor în infraroșu ale compușilor beriliului cu reactivi azosalicilici

În spectrele IR ale compușilor Be(II) cu cei șapte reactivi azo-salicilici s-a urmărit punerea în evidență a modificărilor spectrale care furnizează informații despre structura complexului format.

Atît spectrele reactivilor cît și ale compușilor corespunzători au fost înregistrate sub formă de pastilă

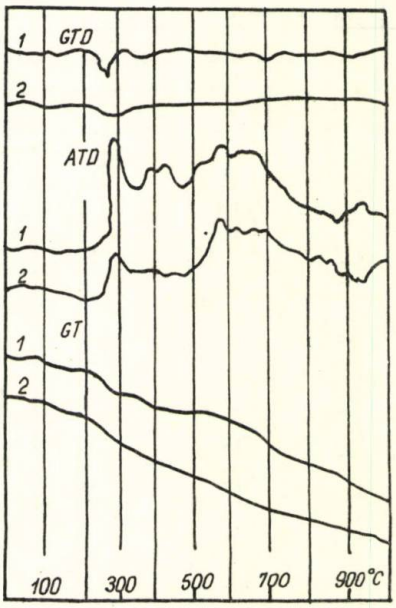


Fig. 7

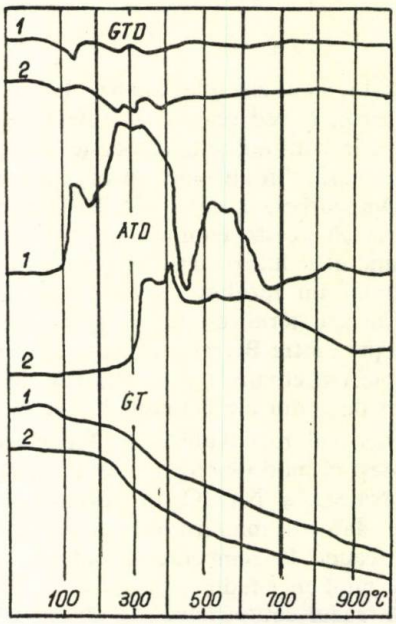


Fig. 8

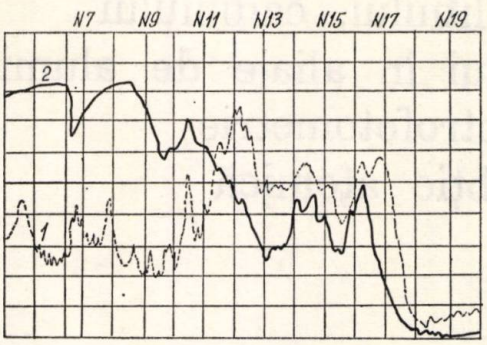


Fig. 9.

în KBr. Acest fapt poate explica formarea legăturilor intermoleculare atît între moleculele reactivilor, cît şi între moleculele complecşilor.

Deoarece modificările spectrale importante apar în domeniul 700—1700 cm^{-1}, vor fi prezentate numai aceste domenii spectrale.

În figura 9 sînt date spectrele IR ale acidului monosalicilazocromotropic, (reactivul I) şi ale compusului său cu Be(II). În acest articol nu s-au mai prezentat şi spectrele IR ale reactivilor II—VII şi ale compuşilor acestora cu Be (II).

Studiind comparativ spectrele IR ale reactivilor I—VII şi ale compuşilor lor cu Be(II) se constată următoarele:

— banda corespunzătoare vibraţiei asimetrice a ionului carboxilat care apare în reactivii I—VII la 1580—1600 cm^{-1} se deplasează spre frecvenţe mai mari în compuşii corespunzători cu circa 30 cm^{-1}, ceea ce este un indiciu al schimbării cationului;

— la 1680 cm^{-1} apare o bandă caracteristică grupărilor acidului salicilic implicate într-o legătură intramoleculară. Această bandă dispare în spectrul complecşilor, ceea ce este o dovadă a substituţiei Be(II) în ciclul de 6 atomi format de grupările —COOH şi —OH ale acidului salicilic;

— banda corespunzătoare vibraţiei asimetrice a grupării —SO_2, care apare la 1200 cm^{-1} în reactivii I şi V—VII derivaţi ai acidului cromotropic scade ca intensitate în spectrele compuşilor corespunzători, indicînd că aceste grupări sînt implicate în formarea polimerilor care apar în stare solidă;

— benzile caracteristice vibraţiei grupării —N=N—, care apar la 1580 cm^{-1} şi 1045 cm^{-1} în toţi reactivii, rămîn neschimbate în spectrele compuşilor, ceea ce arată că această grupare nu este implicată în formarea complecşilor respectivi;

— banda caracteristică vibraţiei legăturii Be — O apare în toţi complecşii ca o bandă largă în domeniul 840—890 cm^{-1} ceea ce corespunde datelor găsite în literatură [9, 10], dar sînt în general puţin deplasate, probabil datorită polimerizării.

Pentru a elimina influenţa polimerizării s-au făcut şi spectrele IR în soluţie de cloroform. Cu toate că toţi compuşii Be(II) cu reactivii I—VII sînt puţin solubili în cloroform au putut fi trasate spectrele în soluţia saturată a acestora. Se constată că vibraţia legăturii Be — O apare la o frecvenţă ceva mai joasă în jurul valorii de 830 cm^{-1}, dar tot sub forma unei benzi largi.

Concluzii

Pentru elucidarea structurii compuşilor beriliului cu reactivi mono- şi bisazoici, derivaţi ai acidului salicilic, a fost folosită analiza termică diferenţială şi spectroscopia în infraroşu.

Determinările au fost efectuate pe compuşi în stare solidă şi au rezultat o serie de indicaţii interesante despre stabilitatea compuşilor, modul de formare a compuşilor şi natura legăturii chimice a beriliului în aceşti compuşi.

Din studierea curbelor termice ATD, GT şi GTD se desprind următoarele concluzii:

— stabilitatea compuşilor este mult mai mare decît a reactivilor corespunzători;

— stabilitatea compuşilor bisazoici creşte cu cît creşte ponderea moleculară a substituenţilor în poziţiile -3,3'- ale grupării difenil;

— stabilitatea compuşilor monoazoici scade cu creşterea ponderii moleculare a aceloraşi substituenţi;

— raportul de combinare Be: R este în cazul reactivilor monosalicilici de 1: 1, iar în cazul celor disalicilici de 2: 1.

Din studierea spectrelor IR se observă că se pune în evidenţă foarte clar legătura Be—O şi că Be(II) se leagă la gruparea caracteristică a acidului salicilic. S-a putut vedea că deşi aceşti reactivi au dat rezultate bune în cazul determinării spectrofotometrice a Be(II) [3—8] ei sînt deficitari în cazul determinării gravimetrice deoarece, la piroliza compusului organic rezultă pe lîngă BeO şi sulfaţi sau carbonaţi alcalini, care la calcinare se topesc şi în general migrează afară din creuzet.

Bibliografie

1. Adamovici, L. P., Vu Van Nyan, Zh. Anal. Khim. XXIII, nr. 7, 1968, p. 994.
2. Popa, Gr., Negoiu, D., Vasilescu, C., Acad. R.S.R., Studii şi cercetări de chimie, 9, 1961, p. 629.
3. Baiulescu, G. E., Rusu, V., Lucrările celei de a III-a Conferinţe Naţionale de Chimie Analitică, III, 1971, p. 47.
4. Baiulescu, G. E., Nistreanu, V., Rev. Chim. 25, nr. 4, 1974, p. 322.
5. Baiulescu, G. E., Nistreanu, V., Rev. Chim. 26, nr. 9, 1975, p. 764.
6. Nistreanu, V., Rev. Chim. 27, nr. 8, 1976, p. 709.
7. Nistreanu, V., Rev. Chim. 27, nr. 11, 1976, p. 983.
8. Nistreanu, V., Studiul comparativ al metodelor de determinare spectrofotometrică a beriliului, Teză de doctorat, I.P.B., 1975.
9. Nakamoto, K., Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds., Willey Interscience, 1970.
10. Nakamoto, K., Mc Carthy, P., Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds, Willey Interscience, 1968.

CORNELIU MANOLIU
BĂLAȘA TOMI

Dozarea litiului, cadmiului și cuprului în aliaje de aluminiu prin spectrofotometrie de absorbție atomică

D.C. 543.257.1 : 547.241

Is consists of a very simple and quick method of determining lithium, cadmium and copper in aluminium alloys at concentrations ranged between 0.1 and 5.0%, using atomic absorption spectrophotometry. All determinations are made with one sample without any chemical separation, the accuracy of determinations being within ±2%.

Dozarea litiului nu este în general posibilă decît prin folosirea fotometriei de flacără (emisie atomică) sau prin spectrofotometrie de absorbție atomică.

Spectrofotometria de absorbție atomică permite efectuarea unor analize mult mai precise decît în emisie și se poate extinde și la determinarea altor componenți ai aliajelor de aluminiu, cum ar fi cuprul și cadmiul.

Litiul prezintă marele avantaj că este un element a cărui determinare prin absorbție atomică nu este practic interferată de alte elemente simultan prezente

Tabelul 1

CURBA DE CALIBRARE PENTRU LITIU

Li, cm³ x	100 — a, y	Rezultate
0,1	6,5	$n = 8$ $s = 2$
0,2	10,5	$\Sigma x = 3,6$
0,3	16,5	$y = 211,0$
0,4	22,5	$(\Sigma x)^2 = 12,96$
0,5	29,0	$\Sigma x^2 = 2,04$
0,6	37,5	$\Sigma xy = 120$
0,7	40,0	$A_1 = 59,64$
0,8	48,5	$A_0 = -1,72$
		$y = -1,72+59,64\ x$

Obs.: 1 cm³ = 0,5 mg Li

Tabelul 2

CURBA DE CALIBRARE PENTRU CADMIU

Cd, cm³ x	100 — a, y	Rezultate
0,1	9,0	$n = 5$ $s = 1,26$
0,2	18,0	$\Sigma x = 1,5$
0,3	25,0	$y = 121,0$
0,4	32,0	$(\Sigma x)^2 = 2,25$
0,5	37,0	$\Sigma x^2 = 0,55$
		$\Sigma xy = 43,3$
		$A_1 = 70,00$
		$A_0 = 3,2$
		$y = 3,2 + 70\ x$

Obs.: 1 cm³ = 0,06 mg Cd

Tabelul 3

CURBA DE CALIBRARE PENTRU CUPRU

Cu, cm³ x	100 — a, y	Rezultate
1,0	6,5	$n = 6$ $s = 1,57$
2,0	11,0	$\Sigma x = 25$
3,0	16,0	$y = 146,5$
5,0	28,5	$\Sigma x^2 = 139$
6,0	34,5	$(\Sigma x)^2 = 625$
8,0	50,0	$\Sigma xy = 826,0$
		$A_1 = 6,14$
		$A_0 = -1,37$
		$y = -1,37 + 6,14\ x$

Obs.: 1 cm³ = 0,4 mg Cu

în soluția de fotometrat [1—4], dozîndu-se foarte ușor și bine.

Același avantaj îl prezintă și cuprul [5—12], care, după cum se știe, constituie de fapt elementul ce se dă drept exemplu în determinarea în absorbție atomică, fiind practic lipsit de interferențe, putînd chiar servi la verificarea performanțelor unui spectrofotometru de absorbție atomică.

Cadmiul, mai rar întîlnit în aliajele de aluminiu, se poate doza prin aceeași metodă destul de bine [13—15].

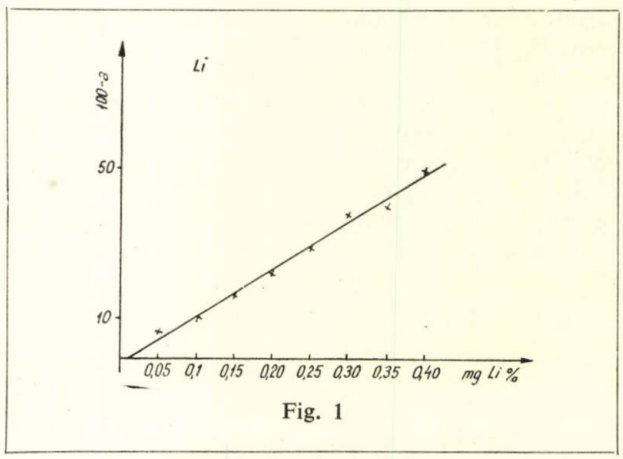


Fig. 1

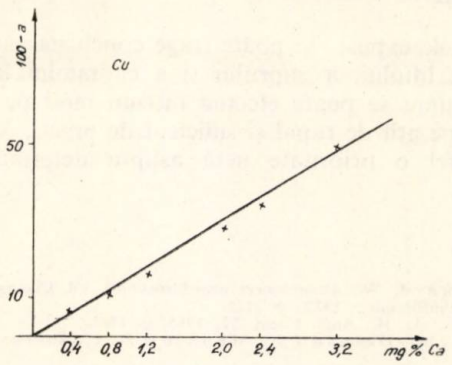


Fig. 2

Principiul metodei este extrem de simplu; proba de aliaj se dizolvă în acid azotic 1:1, se diluează cu apă distilată şi soluţia astfel obţinută se poate fotometra direct, folosind sursa spectrală corespunzătoare elementului ce se determină, litiu, cupru sau cadmiu. Concentraţia elementului de determinat se obţine cu ajutorul unei curbe de calibrare trasată în prealabil.

De regulă domeniul concentraţiilor care trebuie determinate oscilează între 0,1 şi 5% metal (litiu, cupru sau cadmiu), restul fiind aluminiu.

Aparatura folosită

Spectrofotometru de absorbţie atomică SP 90 A UNICAM prevăzut cu arzător liniar de absorbţie pentru acetilenă-aer.

Compresor aer SP 93 şi înregistrator SP 22.

Lămpi spectrale de emisie tip UNICAM pentru litiu, cupru şi cadmiu.

Condiţii de lucru

	litiu	cadmiu	cupru
Lungimea de undă, nm	670,7	228,8	324,7
Deschiderea fantei, mm	0,1	0,4	0,2
Curent lampă, mA	10	5	5
Înălţime arzător, cm	1,2	1,3	1,3
Sensibilitate	scăzută	scăzută	scăzută
Amplificare	4	4	4
Debit de aer, l/min	5	5	5
Debit acetilenă, cm³/min	900	1000	1000
	fără filtru		

Trasarea curbelor de calibrare

Pentru trasarea curbelor de calibrare s-au folosit ca substanţe-etalon:

pentru litiu—carbonat de litiu spectral pur J.M.
pentru cupru—sulfat de cupru crist. spectral pur J.M.
pentru cadmiu—cadmiu metalic spectral pur J.M.

Soluţiile s-au preparat, pentru litiu, prin dizolvarea cantităţii necesare de carbonat de litiu în acid azotic 1:1 şi diluare cu apă distilată la volum, pentru cupru prin dizolvarea sulfatului de cupru în apă, adăugare de acid azotic încît să se obţină în final o soluţie cu un conţinut de 1% în acid azotic; pentru cadmiu, prin dizolvare de cadmiu metalic în acid azotic 1:1 şi diluare corespunzătoare cu apă distilată.

Concentraţia în metal a soluţiilor-etalon de bază este următoarea: pentru litiu: 0,5 mg Li/cm³, pentru cadmiu: 0,06 mg Cd/cm³, pentru cupru: 0,4 mg Cu/cm³.

Din aceste soluţii de bază s-au preparat seturi de etaloane, în baloane cotate de 100 cm³, în care s-a adăugat (în fiecare) o soluţie de azotat de aluminiu astfel încît conţinutul de aluminiu să fie de 0,1 %gr. apoi, în ordine crescătoare, de la 1 la 10 cm³ din soluţia-etalon, completîndu-se la semn cu apă distilată. După omogenizare, soluţiile obţinute se fotometrează în condiţiile de lucru arătate pentru fiecare metal în parte.

În tabelele 1, 2 şi 3 sînt redate datele experimentale obţinute pentru trasarea curbelor de calibrare, din care se poate observa că împrăştierea punctelor pe curba de calibrare dată de valoarea *s* este mai bună decît valoarea 2. În figurile 1—3 se ilustrează grafic curbele de calibrare ce redau concentraţia în funcţie de absorbanţă, obţinute pentru cele trei metale: litiu, cupru şi cadmiu.

Prelucrarea probelor

Se cîntăresc circa 0,1—0,2 g şpan de aliaj de aluminiu, cu o precizie de ± 0,0002 g şi se dizolvă la cald în circa 10 cm³ acid azotic 1:1. După dizolvare şi răcire, se aduce la balon cotat de 100 cm³ cu apă distilată. Soluţia obţinută se poate fotometra ca atare, sau după diluarea corespunzătoare, pentru a se putea încadra în limitele curbelor de calibrare.

În tabelul 4 sînt redate rezultatele experimentale obţinute la dozarea celor trei metale. Din determinările făcute în paralel se observă o reproductibilitate aproape ideală pentru primele două zecimale.

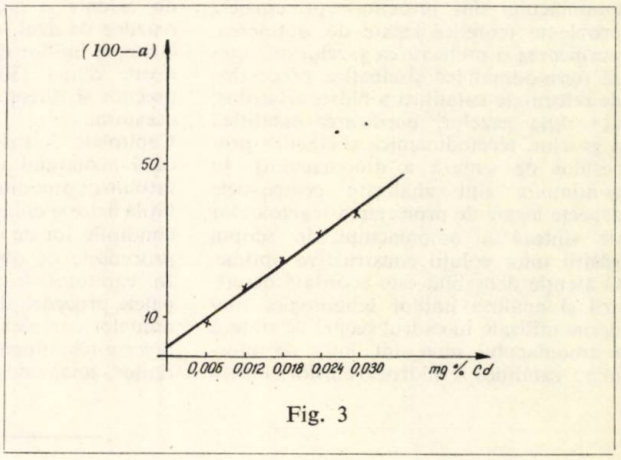


Fig. 3

Tabelul 4

UNELE REZULTATE OBȚINUTE LA DETERMINAREA LITIULUI, CADMIULUI ȘI CUPRULUI ÎN ALIAJELE DE ALUMINIU

Proba	Determinarea	Li, %	Cd, %	Cu, %
I	1	0,66	0,18	—
	2	0,66	0,18	—
II	1	0,62	0,16	—
	2	0,60	0,16	—
III	1	0,70	0,16	—
	2	0,70	0,15	—
IV	1	0,68	0,19	—
	2	0,68	0,19	—
V	1	0,45	0,15	4,47
	2	0,48	0,13	4,60
	3	0,47		
	4	0,48		
VI	1	0,50	0,14	4,58
	2	0,50	0,14	4,50
VII	1	0,50	0,11	4,56
	2	0,49	0,11	4,52

Concluzii

Din cele expuse, se poate trage concluzia că determinarea litiului, a cuprului și a cadmiului în aliaj cu aluminiu se poate efectua într-un mod pe cît de simplu pe atît de rapid și suficient de precis. Metoda are astfel o prioritate netă asupra determinărilor chimice.

Bibliografie

1. Bernhard, W., Atomabsorptionspektroskopie, Ed. Chemie GmbH Weinheim/Bergstr., 1972, p. 125.
2. Jones, A. H., Anal. Chem. 37, 1965, p. 1761.
3. Capacho-Delgado L., Manning D. C., Analyst, 92, 1967, p. 553.
4. Zelyukova, U. V., Nikonova, M. A., Poluektov N. S., Zh. Analit. Khim. 21, 1966, p. 1409.
5. Strasheim, A., Strelow, F. W. E., Butler, L. R. P. J. S. African Chem. Inst. 13, 1960, p. 73.
6. Kinson, K., Belcher, C. B., Anal. Chim. Acta., 31, 1964, p. 180.
7. Nonnenmacher, G., Schleser, Fr., Z. Anal. Chem., 209, 1964, p. 284.
8. Atsuya, I., Bunscki Kaga Ku 15, 1966, p. 247.
9. Biechler, D. G., Anal. Chem., 37, 1965, p. 1054.
10. Ginzburg, V. L., Satarina, G. I., Zavodsk. Lab. 31, 1965, p. 249.
11. Winefordner, J. D., Parsons, M. L., Mansfield, J. M., Mc. Carthy, W. J., Anal. Chem., 39, 1967, p. 436.
12. Ramakrishna, T. V., Robinson, J. W., West, P. W., Anal. Chim. Acta, 37, 1967, p. 20.
13. Wilson, L., Anal. Chim. Acta., 35, 1966, p. 123.
14. Taskaeva, T. P., Jzv. Sibirsk. Otd. Akad. Nauk. S.S.S.R, 3, 1967, p. 105.
15. Dagnall, R. M., West, T. S., Young, P., Talanta 13, 1966, p. 803.

* * *

recenzie

G. D. HONTI: The Nitrogen Industry. **Industria azotului.** vol. I. Ed. Akadémiai Kiadó, Budapesta, 1976, 875 pag.

Lucrarea „Industria azotului", compusă din două volume, reprezintă o vastă monografie privind fabricarea amoniacului, a acidului azotic și a îngrășămintelor cu azot. Volumul 1 este subdivizat în trei părți. În partea 1 sînt prezentate probleme cu caracter general privind compușii cu azot (proprietăți fizice și chimice, surse și utilizări etc). Partea a 2-a conține 7 capitole consacrate analizei procedeelor de fabricare a amoniacului, acidului azotic, azotatului de amoniu, ureei, sulfatului de amoniu, îngrășămintelor complexe. În capitolul 1 privind sinteza amoniacului sînt prezentate principalele probleme teoretice legate de obținerea, purificarea și prelucrarea gazelor de sinteză (termodinamica și cinetica proceselor de reformare catalitică a hidrocarburilor, absorbția gazelor, purificarea catalitică a gazelor, termodinamica și cinetica procesului de sinteză a amoniacului). În continuare sînt analizate principalele aspecte legate de proiectarea reactoarelor de sinteză a amoniacului, în scopul găsirii unor soluții constructive optime. O atenție deosebită este acordată descrierii și analizei liniilor tehnologice moderne utilizate în cadrul secției de sinteză a amoniacului, cum sînt liniile de reformare catalitică a hidrocarburilor, purificarea gazelor de bioxid și oxid de carbon și liniile de sinteză a amoniacului. Autorul urmărește să reliefeze, în special, progresele efectuate în aceste domenii, criteriile de alegere a diverselor tipuri de instalații, tendințele de dezvoltare. În acest context sînt abordate și unele aspecte legate de dimensiunile și siguranța exploatării instalațiilor, tehnica securității, structura prețului de cost.

În mod similar sînt abordate și problemele din capitolul 2, privind fabricarea acidului azotic. Analiza, sub aspect teoretic, a principalelor procese care stau la baza fabricării amoniacului (oxidarea amoniacului, oxidarea și absorbția oxizilor de azot) este urmată de descrierea și analiza amplă a instalațiilor moderne de oxidare a amoniacului și absorbția oxizilor de azot, evidențiindu-se particularitățile liniilor de fabricație a acidului azotic diluat (50—70%) și concentrat, precum și direcțiile de perfecționare ale acestora.

Capitolele 3, 4 și 5 sînt consacrate fabricării azotatului de amoniu, ureei și sulfatului de amoniu. Sînt analizate proprietățile fizice și chimice ale acestor compuși, condițiile lor de utilizare ca îngrășămînt, procedeele de obținere, perspective.

În capitolul 6 sînt prezentate principalele procedee de fabricație ale îngrășămintelor complexe și mixte. Sînt descrise diverse tehnologii de obținere a nitrofosfaților, analizîndu-se avantajele și dezavantajele diverselor procedee. Sînt prezentate sumar posibilitățile de obținere a îngrășămintelor mixte, compatibilitatea componenților, stabilitatea termică, probleme de tehnica securității etc.

Capitolul 7 conține date referitoare la procedeele de prelucrare finală a îngrășămintelor, în scopul micșorării tendinței de aglomerare, măririi rezistenței mecanice etc. Sînt descrise diversele procedee de granulare. Se fac recomandări privind stocarea și manipularea îngrășămintelor. Partea a 3-a conține date referitoare la materialele utilizate în construcția utilajelor din industria azotului. În cele șapte capitole sînt prezentate succesiv metalele feroase, metalele neferoase, materialele neferoase anorganice, polimerii, diverse alte materiale, precum și unele probleme legate de acoperirea suprafețelor cu materiale neferoase (policlorură de vinil, cauciuc etc).

Bogăția materialului informativ conținut în prezenta monografie ne îndreptățește s-o recomandăm atît inginerilor de exploatare și proiectare, cît și studenților și doctoranzilor care lucrează în acest domeniu. Considerăm totuși că ar fi fost poate necesară o dezvoltare mai proporționată a diverselor capitole, conform cu importanța acestora (îngrășămintele complexe sînt tratate mult prea sumar în raport cu importanța lor).

E. PINCOVSCHI

NICOLAE MOȘESCU
GEORGE KALMUȚCHI
SOFIA BADEA

Determinarea zincului prin absorbție atomică din uleiuri minerale aditivate

D. C. 546.257.1 : 547.241

The atomic absorption spectroscopy can be considered nowadays as a universal method for determining the metal content of oil products. This method is rapid, free from spectral interferences, has very low detection limits and is easy to use. Taking into consideration all these peculiarities, the paper presents a rapid method for the determination of zinc in the additivated mineral oils.
The possible interferences are studied, the working conditions are established as well as a solvent differing from the cases met with in literature, according to the combustion conditions in the flame. The statistical analysis of the experimental data shows that the method ranges between normal limits for the spectral methods.

Cunoașterea conținutului de metale din uleiuri minerale aditivate printre care și zincul, este o problemă importantă pentru industria prelucrătoare de țiței. Pentru determinare se utilizează metode chimice și metode spectrale. Dintre acestea, datorită particularităților sale spectroscopia de absorbție atomică reține atenția în mod deosebit [1, 2, 3].

În lucrarea de față se prezintă o metodă de determinare a zincului din uleiurile minerale aditivate prin absorbție atomică.

Partea experimentală

Aparatura folosită este un spectrofotometru SP-90 Unicam prevăzut cu lămpi cu catod scobit.

Condiții de lucru:

— lampă de zinc cu catod scobit $\lambda = 213{,}9$ mm;
— filtru 4;
— fantă 0,02;
— debit acetilenă 500 l/min;
— debit aer 4,5 l/min;
— intensitatea de alimentare a lămpii 12 mA.

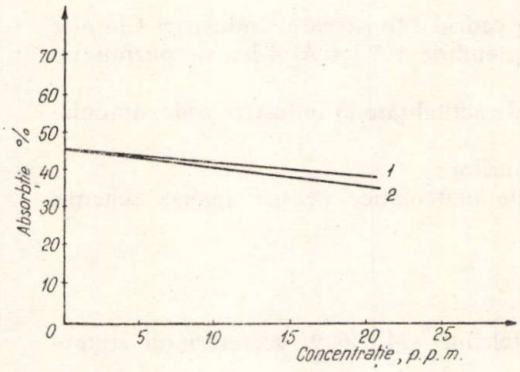


Fig. 1. Influența Ba și Ca asupra Zn:
1 — 0,6 p.p.m. + Ca; *2* — 0,6 p.p.m. + Ba.

Deoarece în uleiurile aditivate, ca de exemplu în cele de uns, se pot întîlni calciu și bariu în jur de 0,5% introduși sub formă de aditivi, s-a studiat interferența acestor două elemente asupra zincului.

Pentru acest scop s-au folosit următorii aditivi: sulfonat de bariu cu un conținut de 3,14% Ba, sulfonat de calciu cu un conținut de 3,02% Ca și dioctilditiofosfat de zinc cu un conținut de 8,46% Zn.

În figura 1 se prezintă influența Ba și Ca asupra Zn. Din figură rezultă că atît bariu cît și calciu nu au influență asupra zincului. La raportul 1/1 zinc față de bariu și calciu în care se găsesc în uleiuri aceste interferențe practic sînt nule.

Spre deosebire de M o s t y n și C u n n i n g h a m [3], care folosesc *n*-heptanul drept solvent pentru diluare, pentru a asigura aplicabilitatea generală a metodei, s-a studiat utilizarea ca solvent a unei fracții de white-spirit purificat, avînd limitele de distilare 140—197°C și care permite obținerea unei flăcări bune în condițiile de lucru prezentate anterior.

Modul de lucru

Cu ajutorul aditivului dioctilditiofosfat de zinc cu conținut de 8,46% Zn, se prepară un etalon primar de p.p.m. în white-spirit. Din acesta se prepară soluții-etalon de lucru de concentrații 0,2—1 p.p.m., cu ajutorul cărora se trasează curba de etalonare (curba experimentală).

Etalonarea aparatului, stabilirea „0" aparatului se face cu white-spirit, iar pentru încadrarea în scala aparatului uleiul se dizolvă tot în white-spirit.

Pentru determinarea Zn din uleiuri, acestea se pulverizează în flacără de aer-acetilenă în condițiile amintite și din curba de etalonare se determină Zn în p.p.m.

Rezultate și discuții

Cu ajutorul etaloanelor de 0,2—1 p.p.m. Zn în white-spirit se trasează curba de etalonare, curba experimentală. Plecînd de la aceste date aplicîndu-se metoda celor mai mici pătrate și calculul statistic, s-au stabilit ecuația dreptei celei mai probabile, abaterea medie pătratică, și banda de dispersie. Rezultatele sînt prezentate în tabelele 1 și 2.

Tabelul 1

x, p.p.m.	y, experimental	Curba cea mai probabilă	y_i, superior	y_i, inferior	Abaterea medie pătratică
0,2	10	10,9	14,59	7,21	
0,4	25	23,9	27,49	20,11	
0,6	37	38,39	40,39	34,7	1,16
0,8	49	51,29	53,29	47,6	

Tabelul 2

ANALIZA STATISTICĂ A DATELOR EXPERIMENTALE

Nr. det.	X_1, Zn		$X-X_i$, %	$(X-X_i)^2$	Rezultate
	p.p.m.	%			
1	0,42	0,11	−0,0033	0,00001089	$X_i(\%) = 0{,}1133$
2	0,48	0,11	−0,0033	0,00001089	
3	0,82	0,109	−0,0043	0,00001849	$S\bar{x} = 0{,}00652$
4	0,80	0,11	−0,0033	0,00001089	abaterea medie
5	0,46	0,17	+0,0567	0,00321489	
6	0,79	0,11	−0,0033	0,00001089	(0,1133 ±
					±0,0147)%
7	0,82	0,109	−0,0043	0,00001849	intervalul de
8	0,54	0,11	−0,0033	0,00001089	încredere
9	0,72	0,095	−0,0183	0,00033489	
10	0,82	0,10	−0,0133	0,00017689	

Din tabelele 1 și 2 rezultă că metoda se încadrează în limitele pentru metodele spectrale. În plus metoda elaborată a fost verificată și cu metoda chimică. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

Nr. crt.	Zn, %	
	metoda absorbției atomice	metoda chimică
1	0,11	0,10
2	0,17	0,17
3	0,083	0,085
4	0,005	0,005
5	0,09	0,092

Bineînțeles că metoda absorbției atomice prezintă avantajul unei simplități, rapiditate și precizie în determinarea Zn din uleiurile minerale aditivate față de metoda chimică.

Concluzii

Utilizîndu-se particularitățile absorbției atomice, a fost elaborată o metodă de determinare directă rapidă și precisă a Zn din uleiurile minerale medii.

Pentru a asigura aplicabilitatea metodei, s-a studiat utilizarea unei fracții de white-spirit ca solvent, în loc de *n*-heptan așa cum recomandă literatura de specialitate.

Analiza statistică arată că metoda se încadrează în limite normale pentru metodele spectrale.

Bibliografie

1. Mansfield, J. M., Winefordner, I. D., Anal. Chem. 37, 1965, p. 1049.
2. Jackson, D. R., Saloma, C., Duun, R., I. Canad. Spectr, 15, nr. 1, 1970. p. 17.
3. Mostyn, R. A., Cunnigham, A. F., I. Inst. Petrol, 53, 1967, nr. 519, p. 101.

AL 4-lea SIMPOZION INTERNAȚIONAL DE SODĂ AMONIACALĂ

Centrala industrială de produse anorganice din cadrul Ministerului Industriei Chimice organizează la Rîmnicu-Vîlcea, în perioada 5—9, septembrie 1977 « Al 4-lea simpozion internațional de sodă amoniacală ».

Tematica simpozionului se va axa pe probleme de actualitate în industria sodei amoniacale privind:

— pregătirea materiilor prime și valorificarea reziduurilor;
— perfecționarea tehnologiei, a aparaturii și modele matematice pentru analiza schemei tehnologice;
— combaterea coroziunii utilajelor și a conductelor;
— mecanizarea și automatizarea procesului.

Informații suplimentare se pot obține la adresa:

Centrala industrială de produse anorganice, telefon 974/13609, secretariatul simpozionului

Str. Uzinelor chimice 1

Telex 048216., 1000 Rîmnicu-Vîlcea

IOVANCA HAIDUC
VETURIA MUNTEANU

Determinarea potențiometrică a acizilor dialchilditiofosforici cu electrod-membrană din Ag_2S

D.C. 543.257.1 : 547.419.1

The potentiometric determination of the dialkyldithiophosphoric acids and their salts by using the membrane electrode from Ag_2S, Ag^+-selective and S^{2-} -selective respectively has been described. By the potentiometric titration with $AgNO_3$ it is possible to determine HEtdtp up to the concentration level of 5×10^{-4} M with e = $\pm0.6\%$ and HBudtp (H substituted with Na or K) with e = $\pm1\%$. The concentrattion levels comprised between $5\times10^{-4}-5\times10^{-6}$ M of the dialkyldithiophosphoric acids can be determined by means of the known admixture technique and the Ag^+-selective electrode. The relative error for 5×10^{-6} HEtdtp is of $\pm3.5\%$.

Acizii dialchilditiofosforici, $(RO)_2P(S)SH$, (prescurtat *HRdtp* R = Et-etil, Bu-butil, Pr-propil) sînt folosiți ca insecticide, plastifianți, aditivi pentru uleiuri, agenți de flotare. Aceste utilizări sînt indispensabil legate și de controlul analitic al compușilor ditiofosforici [1].

Ditiofosfații utilizați ca agenți de flotare impurifică efluenții finali de la unitățile respective. Conținutul lor în efluenți uzați nu depășește cîteva mg/l dar la concentrații de 0,1 mg/l dau deja apei miros neplăcut [1].

În ultimii 10—15 ani au apărut numeroase metode de determinare a compușilor ditiofosforici. Astfel, menționăm determinarea fotocolorimetrică sub formă de complex *Bi(Etdtp)*$_3$ la 329 nm [3] *Cu(Etdtp)*$_2$ la 415 nm [4], determinarea iodometrică [5], potențiometrică cu $AgNO_3$ [6] sau determinarea indirectă prin metoda RES [7].

Dintre metodele descrise cele potențiometrice sînt simple, rapide și precise. În literatură [8] s-a arătat posibilitatea de a folosi electrodul de Ag_2S, S^{2-}-sensibil produs de firma Orion, ca sensor pentru dialchilditiofosfați, dar nu este descrisă o metodă analitică completă în acest scop.

În lucrarea de față se descrie o metodă de determinare potențiometrică a acizilor dialchilditiofosforici și a sărurilor lor utilizînd electrodul membrană din Ag_2S, tip LCCA* Cluj-Napoca.

Partea experimentală

Reactivii. O soluție-standard de acid dietilditiofosforic *(HEtdtp)*, dipropilditiofosforic *(HPrdtp)*, dibutilditiofosforic *(HBudtp)*, 10^{-1} s-a preparat din acid p.a. proaspăt sintetizat în soluție de alcool etilic. Soluțiile 10^{-2} — 10^{-6}M s-au preparat prin diluarea soluției-standard cu alcool etilic.

Soluția-standard de $AgNO_3$ 10^{-1}M s-a obținut din $AgNO_3$ recristalizat și apă bidistilată, iar soluțiile 10^{-2} — 10^{-4} M s-au obținut prin diluarea soluției-standard.

Aparatura. S-au folosit un *p*H-metru MV 85, un agitator magnetic, microbiuretă, electrod-membrană din Ag_2S, electrod-standard de calomel (ESC) și sifon de agar-agar în KNO_3 10^{-1} M.

Lanțul electrochimic utilizat în măsurători a fost:

(−) Hg, contact metalic	Ag_2S membrană	soluția *HRdtp*	sifon agar-agar	ESC (+)

Pentru reprezentarea grafică s-a utilizat hîrtia semiantilogaritmică Gran.

Rezultate și discuții

Răspunsul electrodului membrană din Ag_2S față de acizi dialchilditiofosforici. S-au testat două tipuri de electrozi-membrană din Ag_2S: electrozi Ag^+ sensibili și electrozi-membrană S^{2-} sensibili produși de LCCA Cluj-Napoca [9, 10].

În figura 1 este redată dependența *E-pc* pentru *HEtdtp* și *HBudtp*.

La electrozii-membrană tip LCCA s-a obținut panta nernstiană 60 mV/*pc* pentru electrozi Ag^+ -selectiv. Acest lucru a determinat utilizarea electrozilor-membrană din Ag_2S, S^{2-} -selectiv în determinarea acizilor dialchilditiofosforici prin titrare potențiometrică și a electrozilor Ag^+ -selectiv la determinarea prin metoda adaosului-standard.

Determinarea acizilor dialchilditiofosforici prin titrare potențiometrică cu $AgNO_3$ și electrod membrană din Ag_2S. Ținînd cont de solubilitatea scăzută a acizilor dialchilditiofosforici în apă s-a încercat influența diferiților solvenți asupra curbelor de titrare potențiometrică, redată în figura 2.

Deoarece în apă potențialele se stabilesc lent iar în CH_3CN variația potențialului în jurul echivalenței este mică ($\Delta E_{\pm2\%}$ = 100 mV) s-a ales ca mediu de titrare amestecul apă:alcool (1:1), $\Delta E_{\pm2\%}$ = 350 mV.

Influența concentrației acidului dialchilditiofosforic. Titrarea *HEtdtp* cu $AgNO_3$ și electrod din Ag_2S, Ag^+ -selectiv respectiv S^{2-} -selectiv se poate efectua

* Laboratorul de cercetări de chimie analitică.

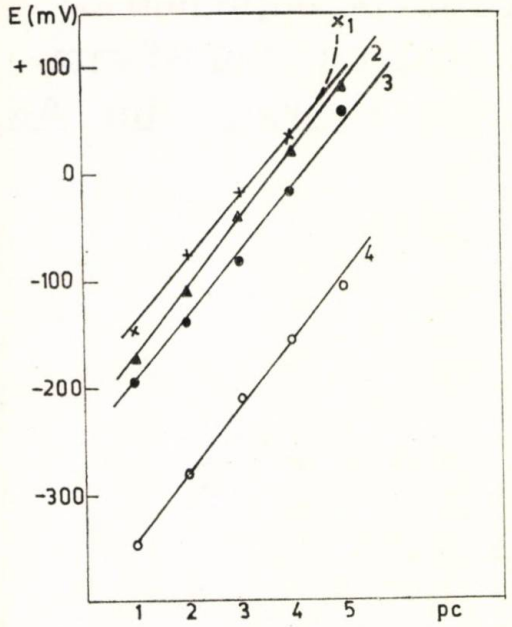


Fig. 1. Răspunsul electrodului membrană din Ag_2S față de acizi dialchilditiofosforici:

1 — electrod Ag^+-selectiv tip LCCA, *HEtdtp*; *2* — electrod Ag^+-selectiv tip LCCA, *HBudtp*; *3* — electrod S^{2-}-selectiv tip LCCA, *HEtdtp*; *4* — electrod S^{2-}-selectiv tip Radelkis, *HEtdtp*.

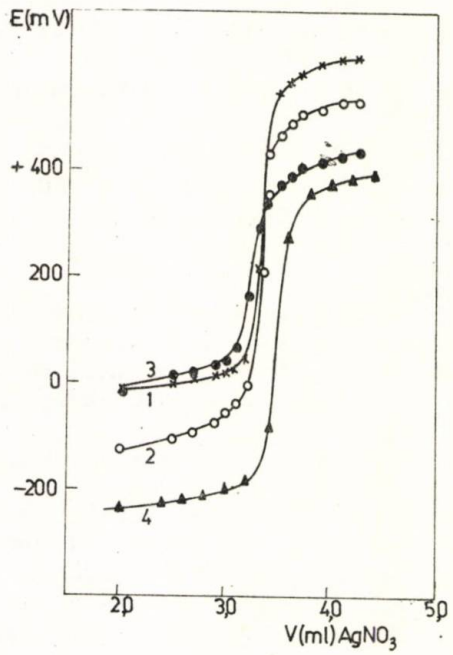


Fig. 2. Influența solventului asupra titrării potențiometrice ale acidului *HEtdtp* 10^{-1}M cu $AgNO_3$ 10^{-1}M și electrod din Ag_2S, S^{-2} -selectiv tip LCCA:

1 — în apă; *2* — în alcool etilic absolut; *3* — în CH_3CN; *4* — în alcool etilic: apă (1:1).

cu o precizie de $\pm$ 0,6% pînă la nivel de concentrație de 5×10^{-4} M (fig. 3) și a acidului *HBudtp* cu o precizie de $\pm$1% pînă la nivel de concentrație de 5×10^{-4}M (fig. 4).

Determinarea acizilor dialchilditiofosforici prin tehnica adaosului cunoscut. Această tehnică [11] a fost aplicată în ambele variante (creșterea, respectiv scăderea concentrației acidului din probă). În ambele variante s-au testat soluții de acizi dialchilditiofosforici 5×10^{-4} — 5×10^{-6} M, nivele de concentrații ce apar în procesul de flotare. Ca soluții-standard în cazul creșterii concentrației acidului s-au folosit soluții de acid 10^{-2} —10^{-4}M, iar în cazul scăderii concentrației acidului s-au folosit soluții de $AgNO_3$ 10^{-2}— —10^{-4} M. În ambele cazuri s-a măsurat f.e.m. a celulei cu electrodul-membrană de Ag_2S în soluția de acid de concentrație necunoscută (c_x) și f.e.m. după fiecare adaos de soluție standard. Reprezentarea grafică pe hîrtie semiantilogaritmică Gran a f.e.m citită la fiecare adaos de soluție-standard este o dreaptă care extrapolată spre ordonata nulă permite determinarea concentrației *HRdtp* pe baza relației:

$$c_x = c_s \ (V_{extr.}/V_o)$$

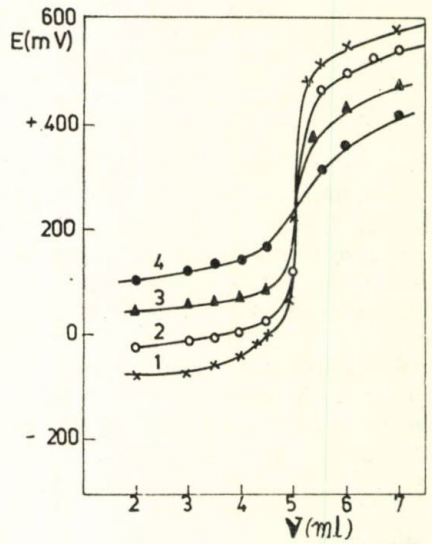


Fig. 3. Titrarea potențiometrică a *HEtdtp* cu $AgNO_3$ și electrod din Ag_2S, Ag^+ -selectiv:

1 — *HEtdtp* 10^{-1}M·10^{-1}M $AgNO_3$; *2* — *HEtdtp* 10^{-2}M·10^{-2}M $AgNO_3$; *3* — *HEtdtp* 10^{-3}M·10^{-3}M $AgNO_3$; *4* — *HEtdtp* 10^{-4}M·10^{-4}M $AgNO_3$.

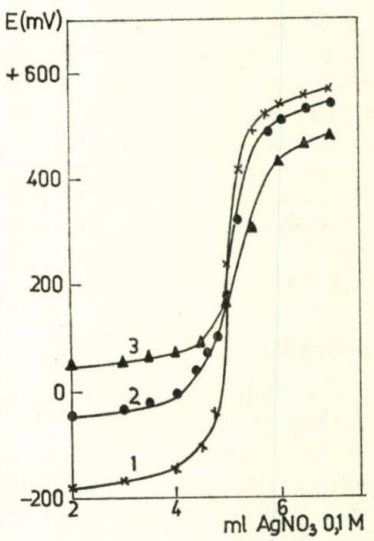


Fig. 4. Titrarea potențiometrică a *HBudtp* cu $AgNO_3$ și electrod din Ag_2S, Ag^+ -selectiv:

1 — *HBudtp* 10^{-1}M·10^{-1}M $AgNO_3$; *2* — *HBudtp* 10^{-2}M·10^{-2}M $AgNO_3$; *3* — *HBudtp* 10^{-4}M·10^{-4}M $AgNO_3$.

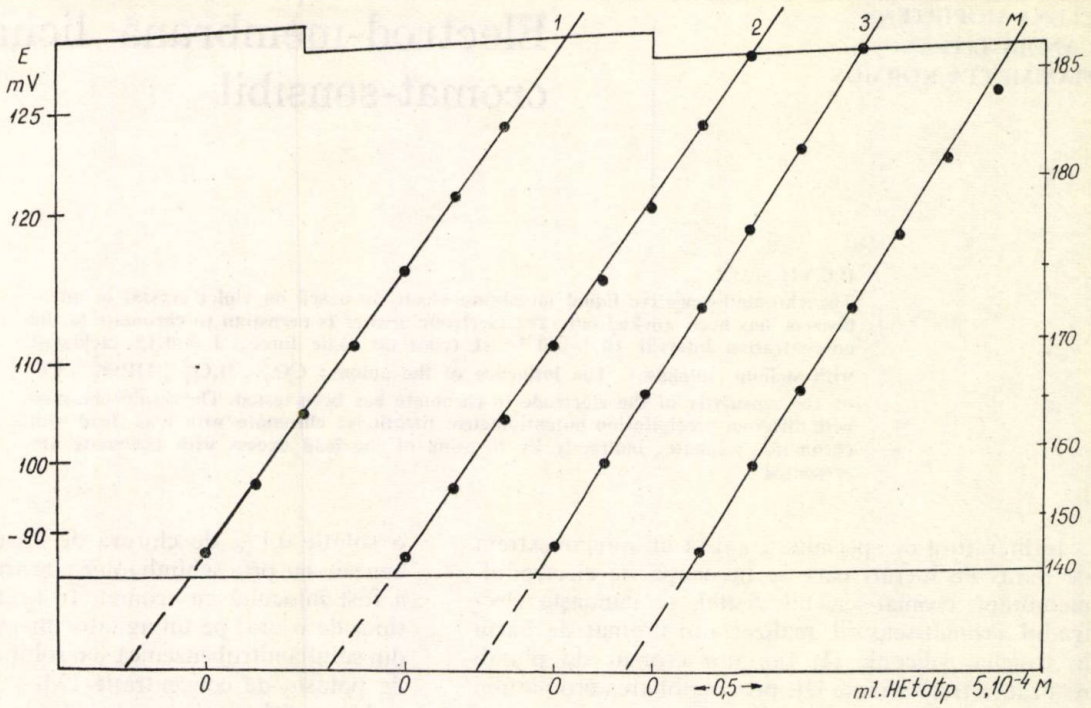


Fig. 5. Determinarea *HEtdtp* prin metoda adaosului cunoscut şi electrod -membrană din Ag_2S, Ag^+ -selectiv: (M. proba martor, curba *1*, *2* şi *3*) 5×10^{-6}M *HEtdtp* şi 5×10^{-4}M *HEtdtp*.

Tabelul 1

DETERMINAREA *HEtdtp* PRIN METODA ADAOSULUI-STANDARD ŞI ELECTROD-MEMBRANĂ DIN Ag_2S.

Metoda creşterii concentraţiei *HEtdtp*

Proba	[*HEtdtp*] c_x	[*HEtdtp*] adăugat, c_s	$V_{extr.}$, ml	$V'_{extr.}$, ml	$\overline{V'}$, ml	*e*, %
M	0	5×10^{-2}	0	—	—	—
1	5×10^{-4}	5×10^{-2}	0,5	0,5		
2	5×10^{-4}	5×10^{-2}	0,5	0,5	0,5	0
M	0	5×10^{-3}				
1	5×10^{-5}	5×10^{-3}	0,55	0,55		
2	5×10^{-5}	5×10^{-3}	0,55	0,55	0,56	3,1
3	5×10^{-5}	5×10^{-3}	0,60	0,60		
M	0	5×10^{-4}	0			
1	5×10^{-6}	5×10^{-4}	0,55			
2	5×10^{-6}	5×10^{-4}	0,60	0,57		3,5

Metoda scăderii concentraţiei *HEtdtp*

Proba	[*HEtdtp*] c_x	[$AgNO_3$] adăugat c_s	$V_{extr.}$, ml	$V'_{extr.}$, ml	$\overline{V'}$, ml	*e*, %
M	0	5×10^{-2}	0,40			
1	5×10^{-4}	5×10^{-2}	0,96	0,56		
2	5×10^{-4}	5×10^{-2}	0,99	0,59	0,575	3,5
M	0	5×10^{-4}	0,20			
1	5×10^{-6}	5×10^{-4}	0,79	0,59	0,55	3,0
2	5×10^{-6}	5×10^{-4}	0,72	0,52		

M = proba martor

$V'_{extr.}$ = volumul extr. corectat = $V_{extr.}$ probă — $V_{extr.}$ martor

unde:

c_s este concentraţia soluţiei-standard;

$V_{extr.}$ — volumul pentru ordonata nulă;

V_0 — volumul probei în care concentraţia acidului este c_x.

În figura 5 este redată spre exemplificare determinarea acizilor dialchilditiofosforici prin tehnica creşterii concentraţiei iar în tabelul 1 rezultatele acestor determinări.

Prin tehnica adaosului cunoscut se pot determina concentraţii de acizi dialchilditiofosforici pînă la 5×10^{-6}M, utilizînd electrodul-membrană din Ag_2S. Timpul necesar efectuării analizei şi instrumentaţia uşor accesibilă permit o largă aplicabilitate a acestei metode de determinare a acizilor dialchilditiofosforici.

Bibliografie

1. Kolchina, N. A., şi Shevcenko, B. G., Zavod. lab., 37, 1971, p. 1061.
2. Kazimiera, C. S., Roczn. panst. Zakl. Hig., **23**, 1972, p. 505; Analyt. abs., **23**, 1972, p. 1279.
3. Busev, A. I., şi Ivanjytin, M. I., Nautchn. Dokl. Wyschej. scholy, **1**, 1958, Zhur. anal. Khim., **13**, 1958, p. 647.
4. Petrov, N. A. şi Lure, Yu. Yu., Zavod. lab., **29**, 1963, p. 416,
5. Busev, A. I. şi Ivanjutin, M. I., Zhur. anal. Khim., **14**, 1959. p. 244.
6. Bode, H. şi Arnswald, W., Z. analyt. Chem., **185**, 1962, p. 99.
7. Solozenkin, P. M. şi Klossen, N. G., Dokl. Akad. Nauk tadzhik S.S.R., **14**, 1971, p. 48.
8. Rolia, E. şi Ingles, J. G., Canadian Mining Journal, 1971, p. 94-
9. Liteanu, C., Popescu, I. C., şi Ciovîrnache, V., Talanta **19**, 1972, p. 985.
10. Popescu, I. C., Liteanu, C. şi Savici, L., Rev. Roumaine Chim., **18**, 1973, p. 1451.
11. * * * Orion newsletter, **II**, nr. 11, 1970, p. 50.

* * *

ELENA HOPÎRTEAN
CANDIN LITEANU
FIAMMETTA KORMOS

Electrod-membrană lichid cromat-sensibil

D.C. 621.3.035.2

The chromate-sensitive liquid membrane-electrode based on violet crystal in nitrobenzene has been worked out. The electrode answer is nernstian to chromate in the concentration interval 10^{-1}—$10^{-4,5}$ M (constant ionic force, J = 0.15, achieved with sodium sulphate). The influence of the anions: CO_3^{2-}, $B_4O_7^{2-}$, HPO_4^{2-}, Cl^- on the sensitivity of the electrode to chromate has been tested. The results obtained with different precipitation potentiometric titrations: chromate with lead, lead with chromate, sulphate, indirectly by titration of the lead excess with chromate are presented.

În literatura de specialitate există un număr extrem de redus de lucrări care se preocupă de electrodul-membrană cromat-sensibil. Astfel, se cunoaşte electrodul cromat-sensibil realizat din cromat de bariu în cauciuc siliconic [1] sau din cromat de plumb realizat în trei variante [2]: prin înglobarea cromatului de plumb în cauciuc siliconic, prin fixarea unei plăci de cromat de plumb topit în cauciuc siliconic şi prin acoperirea unui fir de platină cu cromat de plumb topit. Electrozii obţinuţi au un răspuns liniar faţă de cromat în intervalul de activitate 10^{-1}—10^{-4}M. În prezenta lucrare se prezintă un electrod-membrană lichid cromat-sensibil care are drept component electrodic activ cromatul de cristal violet, iar ca solvent nitrobenzenul.

Partea experimentală

Componentul electrodic activ. S-a utilizat cromatul de cristal violet care s-a obţinut astfel: s-a preparat o soluţie 0,1% de clorură de cristal violet în nitrobenzen, iar prin schimb ionic clorura din faza organică a fost înlocuită cu cromat. În acest scop s-au agitat timp de o oră, pe un agitator magnetic volume egale din soluţia nitrobenzenică şi o soluţie apoasă de cromat de potasiu de concentraţie 1M.

Electrodul-membrană lichid s-a realizat cu suport frită de sticlă hidrofobizată, în modul prezentat într-o lucrare anterioară [3], folosind soluţia electrodic activă de cromat de cristal violet în nitrobenzen.

Măsurătorile de potenţial s-au efectuat la temperatura camerei în condiţii de neagitare cu ajutorul *p*H-metrului MV-85 (precizie ±1 mV). Electrodul saturat de calomel s-a utilizat atît ca electrod intern, cît şi extern de referinţă.

Reactivi şi soluţii-standard. S-au utilizat reactivi de puritate p.a. S-au preparat soluţii standard de

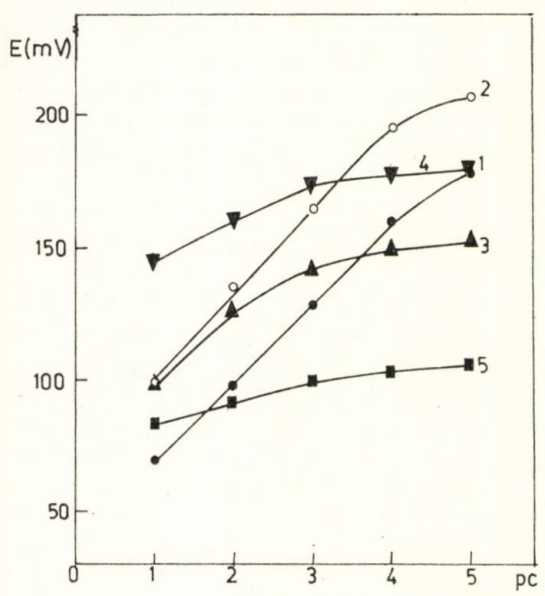


Fig. 1. Funcţii electrodice pentru cromat:
1 — J = 0,15M (Na_2SO_4 — ajustor de forţă ionică); *2* — în prezenţa NaH_2PO_4 10^{-1}M; *3* — în prezenţa $Na_2B_4O_7$ 10^{-1}M; *4* — în prezenţa Na_2CO_3 10^{-1}M; *5* — în prezenţa NaCl 10^{-1}M.

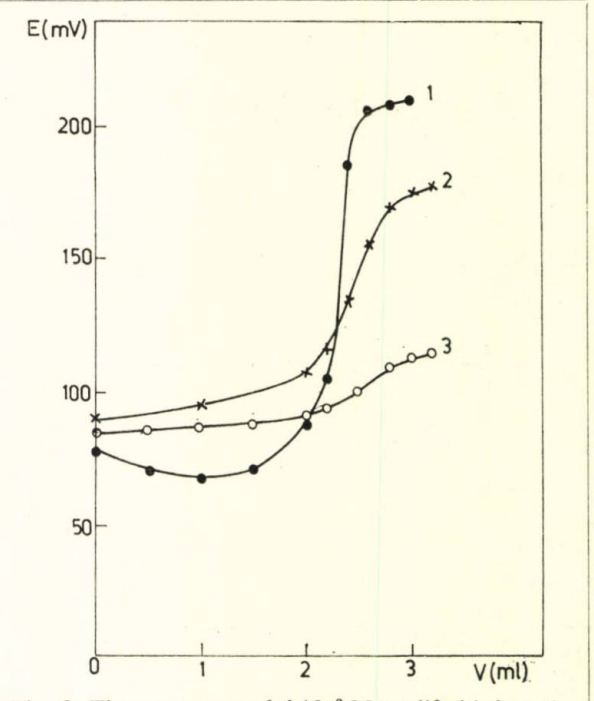


Fig. 2. Titrarea cromatului 10^{-3} M cu diferiţi titranţi de concentraţie 10^{-2} M:
1 — $Pb(CH_3COO)_2$; $(\Delta E)_{\pm 2\%}$ = 80 mV; *2* — $Ba(CH_3COO)_2$: $(\Delta E)_{\pm 2\%}$ = 20 mV; *3* — Ag_2SO_4: $(\Delta E)_{\pm 2\%}$ = 8 mV.

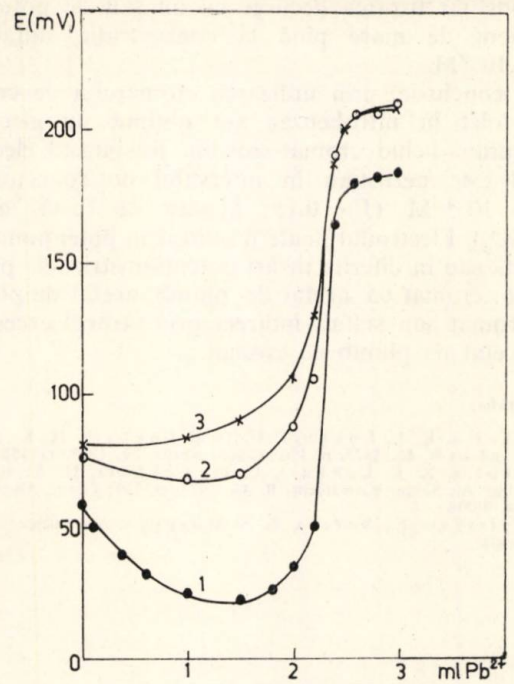


Fig. 3. Titrarea cromatului de diferite concentrații cu acetat de plumb:
1—CrO_4^{2-} 10^{-2}M+Pb^{2+} 10^{-1}M: $(\Delta E)_{\pm 2\%}$ = 115 mV; *2*—CrO_4^{2-} 10^{-3}M + Pb^{2+} 10^{-2}M: $(\Delta E)_{\pm 2\%}$ = 80 mV; *3* —CrO_4^{2-} 5.10^{-4}M + + Pb^{2+} 5.10^{-3}M: $(\Delta E)_{\pm 2\%}$ = 60 mV.

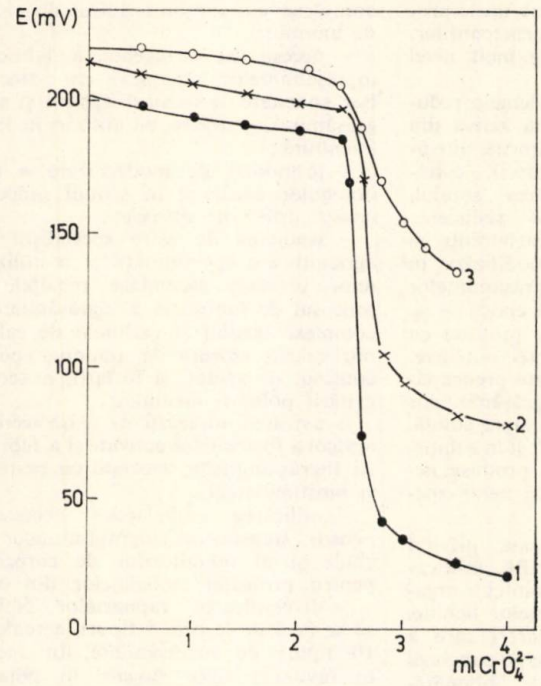


Fig. 4. Titrarea plumbului de diferite concentrații cu cromat:
1 — Pb^{2+} 10^{-2}M + CrO_4^{2-} 10^{-1}M: $(\Delta E)_{\pm 2\%}$ = 112 mV; *2*—Pb^{2+} 10^{-3}M+ CrO_4^{2-} 10^{-2}M: $(\Delta E)_{\pm 2\%}$ = 70 mV; *3* — Pb^{2+} 10^{-4}M + CrO_4^{2-} 10^{-3}M: $(\Delta E)_{\pm 2\%}$ = 20 mV.

cromat de potasiu în intervalul de concentrație 10^{-1} — 10^{-5}M, la forță ionică constantă (J = 0,15M), utilizînd ca ajustor de forță ionică sulfatul de sodiu, prin diluții succesive plecînd de la o soluție stoc de concentrație 1M. În scopul stabilirii interferenței ionilor: Cl^-, CO_3^{2-}, HPO_4^{2-}, și $B_4O_7^{2-}$, s-au preparat serii de soluții-standard de cromat în intervalul de concentrație 10^{-1} — 10^{-5}M, pe un fond de concentrație 10^{-1}M a sării de sodiu a anionilor amintiți.

Rezultate și discuții

S-a testat răspunsul electrodului obținut din clorură de cristal violet 0,1% în nitrobenzen, față de cromat, obținîndu-se o sensibilitate de 18 mV în intervalul de concentrație 10^{-1}—10^{-4}M. Electrodul obținut din cromat de cristal violet în nitrobenzen a realizat o sensibilitate practic nernstiană față de cromat în intervalul de concentrație 10^{-1}—$10^{-4,5}$M, încît în continuare se vor prezenta numai rezultatele obținute cu acest electrod.

În figura 1 sînt prezentate funcțiile electrodice pentru cromat obținute în prezența diferiților anioni. Cea mai bună comportare s-a obținut în soluții de cromat cu ajustor de forță ionică sulfat de sodiu (sensibilitate 28 mV/pc în intervalul de concentrație 10^{-1}—$10^{-4,5}$M. În prezența ionului HPO_4^{2-} (curba *2*) răspunsul electrodului este ușor supranernstian (sensibilitate 33 mV/pc în intervalul de concentrație 10^{-1}—10^{-4}M). Are loc totodată o pronunțată modificare a potențialului-standard al electrodului. Prezența ionilor $B_4O_7^{2-}$, CO_3^{2-}, Cl^- în concentrație 10^{-1}M determină o pronunțată scădere a sensibilității electrodului odată cu modificarea potențialului-standard al acestuia.

Electrodul a fost utilizat la determinarea prin titrare potențiometrică de precipitare a cromatului cu diferiți cationi: Pb^{2+}, Ba^{2+} și Ag^+. Rezultatele obținute la titrarea unei soluții de cromat 10^{-3}M cu soluțiile cationilor amintiți sînt prezentate în figura 2.

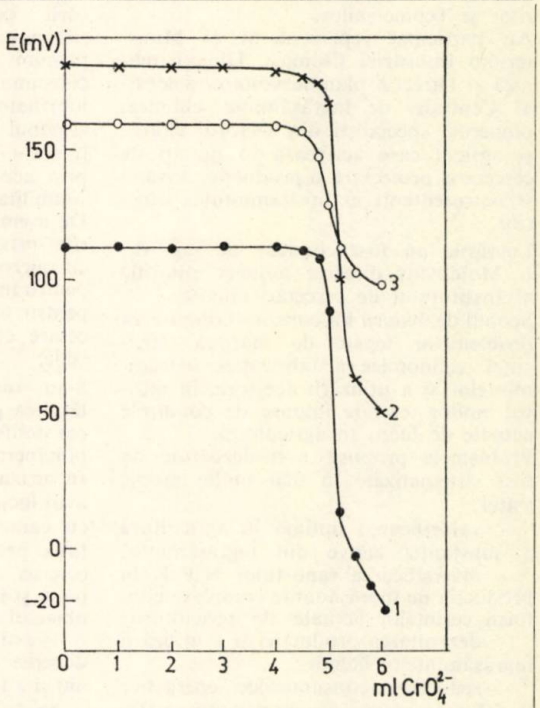


Fig. 5. Titrarea indirectă a sulfatului prin retitrarea excesului de acetat de plumb cu cromat;
1 — $c = 10^{-1}$M: $(\Delta E)_{\pm 2\%}$ = 76 mV; *2* — $c = 10^{-2}$M: $(\Delta E)_{\pm 2\%}$ = 66 mV; *3* — $c = 5.10^{-3}$M: $(\Delta E)_{\pm 2\%}$ = 18 mV.

În cazul utilizării acetatului de plumb ca titrant (fig. 2 curba *1*) se obține cea mai mare variație de potențial la echivalență. Utilizînd acest titrant s-a stabilit apoi că limita inferioară de concentrație a cromatului, care se poate determina prin titrare cu acetat de plumb în prezența electrodului-membrană lichid elaborat este 5.10^{-4}M. Rezultatele titrărilor cromatului de diferite concentrații sînt trecute în figura 3.

S-au efectuat de asemenea titrări ale plumbului de diferite concentrații cu cromat. Rezultatele sînt prezentate în figura 4. Chiar la concentrația 10^{-4}M plumbul poate fi titrat suficient de precis cu cromat (fig. 4, curba *3*), variația de potențial în jurul punctului de echivalență fiind de 20 mV pentru o precizie de $\pm 2\%$. În figura 5 sînt trecute curbele de titrare ale sulfatului de diferite concentrații obținute prin titrarea excesului de acetat de plumb cu cromat (titrare indirectă). Curbele de titrare sînt foarte bine definite iar titrarea decurge cu un salt de potențial suficient de mare pînă la concentrația sulfatului de 5.10^{-3}M.

În concluzie, prin utilizarea cromatului de cristal de violet în nitrobenzen s-a obținut un electrod membrană-lichid cromat-sensibil. Răspunsul electrodului este nernstian în intervalul de concentrație 10^{-1}—$10^{-4,5}$M ($J = 0,15$; ajustor de forță ionică Na_2SO_4). Electrodul poate fi utilizat în potențiometrie directă sau în diferite titrări potențiometrice de precipitare: cromat cu acetat de plumb, acetat de plumb cu cromat sau sulfat, indirect prin titrarea excesului de acetat de plumb cu cromat.

Bibliografie

1. Hakoila, E. J., Lukkari, U. O. și Lukkari, H. K., Suom Kemistilehti B, **46**, 1973, p. 170; Chem. Abstr., **79**, 1973, 111352.
2. Hakoila, E. J., Lukkari, U. O., Lukkari, H. K. și Takala, A., Suom. Kemistilehti B, **46**, 1973, p. 359; Chem. Abstr., **80**, 1974, 90716.
3. Hopîrtean, E., Veress, E. și Mureșan, V., Lucrare nepublicată.

* * *

cronică

În zilele de 3 și 4 martie 1977, s-a ținut la ICECHIM-București, o dezbatere tehnică pe tema « Diversificarea sortimentului de îngrășăminte chimice în condițiile agriculturii moderne».

Dezbaterea a fost organizată de laboratorul de îngrășăminte din cadrul ICECHM, în colaborare cu Secția de chimie a Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor.

Au participat reprezentanți ai Ministerului Industriei Chimice, Direcția tehnică și Direcția plan-dezvoltare, delegați ai Centralei de îngrășăminte chimice, numeroși specialiști din sectorul chimic și agricol care activează în unități de cercetare, proiectare și producție, precum și reprezentanți ai învățămîntului superior.

Lucrările au fost conduse de ing. dr. I. Moldovan, director adjunct științific al Institutului de cercetări chimice.

Scopul dezbaterii l-a constituit discutarea problemelor legate de mărirea eficienței economice a fabricației îngrășămintelor și a utilizării acestora, în spiritul noilor cerințe impuse de condițiile actuale de lucru în agricultură.

Problemele propuse a fi dezbătute au fost sistematizate în mai multe grupe, astfel:

— valorificarea optimă în agricultură a substanței active din îngrășăminte;

— diversificarea raportului N:P:K în producția de îngrășăminte complexe conform cerințelor actuale ale agriculturii;

— dezvoltarea producției și a utilizării îngrășămintelor lichide;

— reducerea consumurilor energetice la fabricarea îngrășămintelor, prin valorificarea căldurii de reacție;

— reducerea cheltuielilor de transport, depozitare și aplicare a îngrășămintelor.

La consfătuire s-au prezentat unele probleme și preocupări ale participanților, discuțiile purtîndu-se la un înalt nivel științific și tehnic.

Larg dezbătute au fost problemele reducerii pierderilor de substanță activă din îngrășămintele cu azot, (datorită nitrificării sau activității ureazei), evitării poluării prin fertilizarea solului, precum și cele legate de reducerea consumului de energie, carburanți și lubrifianți, care impun modificări în sistemul de aplicare a îngrășămintelor în sol — numai la o singură epocă — și, prin aceasta existența unor produse cu solubilitate lentă a substanței nutritive. De asemenea, au fost relatate preocupările privind fabricarea îngrășămintelor cu microelemente — atît în stare solidă, pentru îngrășarea de bază, cît și în soluție, pentru aplicarea foliară — produse necesare culturilor de cîmp și celor speciale.

S-au mai discutat probleme privind lărgirea gamei de produse NPK, fabricarea polifosfaților, a îngrășămintelor organominerale și a îngrășămintelor lichide. În urma schimbului de păreri care a avut loc s-au desprins o serie de concluzii cu caracter practic, legate de îmbunătățirea producției actuale, cît și de cercetarea cu aplicare în instalațiile existente și în instalațiile noi, care constituie obiectul viitoarelor investiții, astfel:

— extinderea cercetărilor privind reducerea solubilității azotatului de amoniu și a ureei, prin acoperiri peliculogene, și de reducerea pierderilor de azot prin acțiunea ureazei și prin nitrificare;

— aplicarea rezultatelor cercetărilor privind condiționarea îngrășămintelor complexe cu conținut ridicat de azotat de amoniu;

— necesitatea stringentă a fabricării îngrășămintelor complexe cu zinc și bor solicitate de sectorul agricol și a îngrășămintelor foliare, cu utilizări în legumicultură;

— propuneri de modernizare a tehnologiilor existente în scopul reducerii consumurilor de energie;

— studierea de către specialiștii din agricultură a oportunității și a utilizării unor produse secundare rezultate în procesul de fabricație a îngrășămintelor complexe (azotat și carbonat de calciu, nitrocalcar, clorura de amoniu, ape cu conținut de azotați și fosfați), în scopul evitării poluării mediului;

— avizarea utilizării de către sectorul agricol a fosforitelor activate și a fabricării îngrășămintelor asociate cu pesticide și biostimulatori;

— utilizarea ambalajelor nemetalice pentru transportul îngrășămintelor lichide și al inhibitorilor de coroziune pentru protecția ambalajelor din oțel;

— diversificarea rapoartelor N:P:K să se facă de la cele 5 tipuri actuale la 10 tipuri de îngrășăminte, în special în favoarea celor bogate în potasiu, necesare sectorului pomicol și viticol.

Aceste concluzii vor putea servi la stabilirea planurilor de producție și de utilizare a îngrășămintelor, la orientarea investițiilor viitoare în acest domeniu, cît și la întocmirea planurilor unităților de cercetare din sectoarele chimic și agricol.

EUGENIA TOMESCU

scurte comunicări

GRIGORE POPA şi NINA DUMITRESCU

Studiul spectrofotometric al sistemului ternar Cu^{2+}—1,10-fenantrolină — floxină. I

Sistemele ternare de forma *MeLL'* unde *Me* este un cation al metalului monovalent sau bivalent, *L* — un ligand care formează cu metalul un cation complex, iar *L'* — un reactiv organic, au o largă aplicabilitate la determinarea spectrofotometrică a acestor elemente. Folosind astfel de sisteme ternare sensibilitatea metodei este mai mare decît la sistemele binare corespunzătoare.

În literatura de specialitate există diferite sisteme ternare aplicate la determinarea spectrofotometrică a Ag^+ şi Cu^{2+} [1, 2, 3]. În această lucrare s-au studiat condiţiile de formare ale sistemului Cu^{2+} — 1,10-fenantrolină—floxină. Ionul Cu^{2+} are capacitatea să coordineze 1,10-fenantrolina formînd un cation complex care împreună cu cel de al doilea ligand, tetrabromdiclorfluoresceina (sarea de sodiu) reactiv cunoscut şi sub denumirea de floxină, formează un complex ternar.

Partea experimentală

Determinările spectrofotometrice au fost făcute la un spectrofotometru Spekord UV vis, Carl Zeiss-Jena, şi la un spectrofotometru Spekol, Carl Zeiss-Jena, iar măsurătorile de *p*H s-au efectuat la un *p*H-metru MV-11S Clamann & Grahnet. La determinări s-au folosit următoarele soluţii apoase:

— soluţie-reactiv floxină de concentraţie 10^{-3}—10^{-4}M;

— soluţie 1,10-fenantrolină de concentraţie 10^{-3}—10^{-4}M;

— soluţie titrată de $CuSO_4$;

— soluţii-tampon: acid acetic—acetat de sodiu de diferite *p*H-uri şi soluţie de Na_2HPO_4 20%.

Toţi reactivii au fost de puritate analitică.

Studiul variaţiei absorbţiei optice în funcţie de lungimea de undă

Complexul ternar Cu^{2+} — 1,10-fenantrolină — floxină, de culoare violet este extractibil în cloroform.

În figura 1 sînt reprezentate spectrele de absorbţie ale complexului ternar extras în cloroform, faţă de o soluţie-martor de reactiv (floxină şi fenantrolină) extras în cloroform (curba *a*) şi al reactivului faţă de apă (curba *b*). Pentru tamponare s-au folosit 2 cm³ soluţie-tampon de fosfat disodic 20%, care dă un *p*H = 9, la un volum de 25 cm³ soluţie.

După cum se vede din figura 1 complexul Cu^{2+} — 1,10-fenantrolină—floxină prezintă un maxim de absorbţie la lungimea de undă de 565 nm, maxim care este diferit de cel al reactivului extras în cloroform. Spre deosebire de complex, care se extrage total în cloroform, reactivul se extrage în cantitate mai mică.

Studiul influenţei pH-ului asupra formării complexului ternar

În figura 2 este reprezentată influenţa *p*H-ului asupra absorbţiei complexului ternar.

În pîlnii de separare, de 100 cm³ la aceeaşi cantitate de cupru (2 cm³ 10^{-4}M) se adaugă 1,10-fenantrolină (5 cm³ 10^{-3}M), floxină (5 cm³ 10^{-4}M) şi se reglează *p*H-ul cu soluţii de acid acetic—acetat de sodiu sau acid acetic—amoniac. Volumul soluţiei apoase este de 25 cm³. Extracţia se realizează în 25 cm³ cloroform. Citirile se fac faţă de o soluţie-martor preparată în mod analog, dar fără cupru. Absorbţia se măsoară la lungimea de undă de 560 nm.

Din figura 2 se observă că cele mai bune rezultate se obţin în intervalul de *p*H = = 5,4—9. Deoarece 2 cm³ soluţie 20% de Na_2HPO_4 la volum de 25 cm³ dau un *p*H = 9, s-a utilizat acest tampon în determinările ulterioare. La fel de bine se poate folosi un tampon acid acetic—acetat de sodiu de *p*H = 5,6.

Timpul necesar pentru stabilizarea culorii după extracţie este de 30 min. Pentru a se obţine o absorbţie maximă a complexului ternar este necesar să se lucreze cu un exces de fenantrolină şi de floxină.

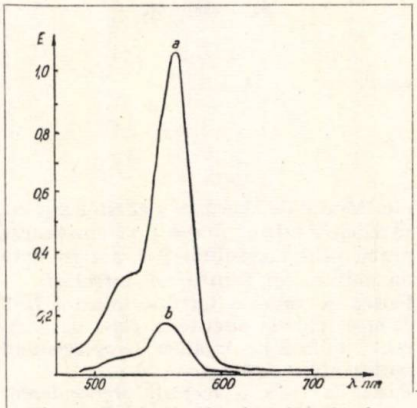


Fig. 1. Spectrele de absorbţie în sistemul Cu^{2+}—1,10-fenantrolină—floxină:
curba *a* — 5 cm³ Cu(II) 10^{-4}M; 5 cm³ 1,10-fenantrolină 10^{-3}M; 5cm³ floxină 10^{-4}M şi 2 cm³ tampon fosfat, la volum de 25 cm³, extraşi în 25 cm³ cloroform:
curba *b* — ca şi curba *a*, dar fără Cu(II)

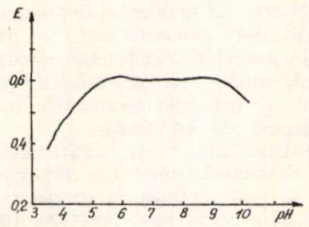


Fig. 2. Influenţa *p*H-ului.

Studiul variaţiei absorbţiei optice în funcţie de concentraţia cuprului

Pentru verificarea legii Bouguer-Lambert-Beer, determinările spectrofotometrice s-au efectuat la lungimea de undă de 560 nm şi la un *p*H = 9. Pentru determinări s-au folosit cantităţi variabile de soluţie de cupru de concentraţie 10^{-4}M 2 cm³ soluţie-tampon Na_2HPO_4 20%, 5 cm³ 1,10-fenantrolină 10^{-3}M, 5 cm³, floxină 10^{-4}M. S-a adus la volum de 25 cm³ cu apă distilată şi s-a realizat extracţia în 25 cm³ cloroform (agitarea pîlniilor s-a făcut timp de 1 min.). Valorile absorbţiilor au fost citite după 30 min faţă de o soluţie-martor preparată în mod analog, dar fără cupru. S-a constatat că există o proporţionalitate între absorbţie şi concentraţie în domeniul 1,59—6,35 μg Cu(II) la un volum de 25 cm³ soluţie.

Valoarea coeficientului molar de absorbţie $\varepsilon_M^{560\ nm}$ este de 50.000 $l \cdot mol^{-1}\ cm^{-1}$.

Metoda este foarte sensibilă şi poate fi folosită pentru determinarea spectrofotometrică a urmelor de Cu(II).

Studiul compoziţiei complexului format

Compoziţia complexului Cu^{2+} — 1,10-fenantrolină—floxină, a fost determinată cu ajutorul metodei seriilor izomolare a lui Job, menţinînd constant şi în exces unul din componenţi. Rezultatele măsurătorilor pentru soluţii izomolare de Cu(II) şi reactiv floxină de concentraţii 10^{-4}M, sînt reprezentate în figura 3.

Din această figură se observă că raportul Cu(II): floxină = 1:1. În mod analog

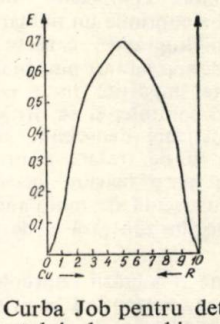


Fig. 3. Curba Job pentru determinarea raportului de combinare Cu^{2+}: floxină:
$C_{cupru} = 10^{-4}$M; $C_{floxină} = 10^{-4}$M; $C_{fenantrolina} = 10^{-3}$M.

lucrînd în exces de floxină ($2 \cdot 10^{-4}$M) şi cu soluţii izomolare de cupru şi 1,10-fenantrolină de concentraţie $2 \cdot 10^{-5}$M, s-a găsit după se cum se observă din figura 4, că raportul de combinare Cu(II): 1,10-fenantrolină = 1:2. În ambele cazuri s-a lucrat la pH = 9, iar absorbţiile extractelor cloroformice s-au citit la lungimea de undă de 560 nm.

Deoarece cuprul are numărul de coordinare 4 sau 6, iar floxina are două sarcini negative, considerăm că se formează un complex de asociere de forma: $[Cu(fen)_2]^{2+}$ (floxin)$^{2-}$, fenantrolina formînd legături covalent coordinative în complexul $[Cu(fen)_2]^{2+}$. Formarea compuşilor de asociere este justificată şi prin faptul că maximul de absorbţie al complexului ternar şi al reactivului (floxină şi fenantrolină) sînt apropiate.

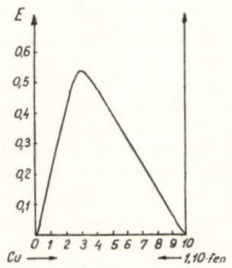


Fig. 4. Curba Job pentru determinarea raportului de combinare Cu^{2+}: fenantrolină

$C_{cupru} = 2 \cdot 10^{-5}$M; $C_{fenantrolină} = 2 \cdot 10^{-5}$M; $C_{floxină} = 2 \cdot 10^{-4}$M

Determinarea cuprului în prezenţa altor elemente

Pentru separarea cuprului de alte elemente s-a folosit neocuproina (2,9-dimetil-1,10-fenantrolina).

Din literatură [4, 5, 6] se cunoaşte că se poate separa prin extracţie complexul Cu(I) cu neocuproină de 56 de cationi şi mulţi anioni în mediu de EDTA şi citrat. Cuprul bivalent este redus la cupru monovalent cu clorhidrat de hidroxilamină, iar complexul Cu(I)-neocuproină este extras în cloroform din mediul apos ce conţine EDTA şi citrat, la pH = 4—6. Cu(I) din extract este oxidat la Cu(II) în prezenţa aerului, în timp. Apoi extractul este adus la pH = 9 cu tampon fosfat la care se adaugă 1,10-fenantrolină şi floxină. Se măsoară apoi absorbţia complexului $[Cu(fen)_2]^{2+}$ (floxin)$^{2-}$ în stratul cloroformic după 30 min, la lungimea de undă de 560 nm.

Pentru determinări se foloseşte soluţia apoasă **A** care conţine:

- azotat de sodiu 0,1 M;
- EDTA soluţie 0,1 M;
- citrat de sodiu 30%;
- clorhidrat de hidroxilamină 1%;

şi o soluţie **B** tot în apă, care conţine:

- 1,10-fenantrolină 10^{-3}M;
- floxină 10^{-4}M.

Se mai foloseşte o soluţie etanolică de neocuproină 0,1% şi o soluţie 20% Na_2HPO_4 în apă. Pentru determinarea cuprului se recomandă următorul mod de lucru: într-o pîlnie de separare de 100 cm^3 se adaugă soluţia de cupru, 10 cm^3 soluţie **A** şi 1 cm^3 soluţie de neocuproină 0,1%, apoi se aduce cu apă distilată la volum de 25 cm^3. Se adaugă 25 cm^3 cloroform şi se agită un minut. Oxidarea Cu(I) la Cu(II) se realizează în prezenţa aerului. Extractul cloroformic se separă apoi în altă pîlnie de 100 cm^3, în care se pipetează 10 cm^3 soluţie **B** şi 2 cm^3 soluţie-tampon fosfat, se adaugă 10 cm^3 apă distilată şi se agită 1 min. Se lasă să se separe fazele şi după 30′ se citeşte absorbţia la 560 nm, faţă de o soluţie-martor preparată în mod analog, dar fără cupru.

În concluzie, lucrarea prezintă studiul spectrofotometric al sistemului ternar Cu^{2+} — 1,10-fenantrolină — floxină.

Complexul ternar format se extrage în cloroform, iar metoda poate fi aplicată la determinarea unor cantităţi foarte mici de Cu(II), cuprinse în domeniul 0,060—0,252 μg/cm^3.

Valoarea coeficientului molar de absorbţie este 50.000 l · mol^{-1} cm^{-1}. Prin folosirea neocuproinei şi a clorhidratului de hidroxilamină se poate determina Cu(II), din produse care conţin mulţi alţi cationi.

Bibliografie

1. Dagnall, R M., West, T.., S, Talanta, **11**, 1964, p. 1533.
2. Dagnall, R. M., West, T. S., Talanta, **8**, 1961, p. 711.
3. Bailey, B. W., Dagnall, R. M., West, T. S., Talanta, **13**, 1966, p. 753.
4. Smith, G. F., Mc. Curdy, W. H., Anal. Chem., **24**, 1952, p. 371.
5. Gahler, A. R., Anal. Chem., **26**, 1954, p. 577.
6. Luke, C. I., Campbell, M. E., Anal, Chem., **25**, 1953, p. 1593.

* * *

recenzie

LUCRETIA ALMASI: Les composés thiophosphor-organiques. **Compuşii organo-tiofosforici.** Ed. Masson, Paris, New York, Barcelona, Milan, 1976, 349 pag.

Lucrarea reprezintă volumul X din seria „Collection de monographies de chimie organique" cunoscută în lumea întreagă de către chimiştii organicieni şi tratează despre chimia compuşilor organo-tiofosforici. Ea cuprinde un număr de 3 226 trimiteri bibliografice, care se referă la literatura de specialitate pînă în iulie 1974. Cartea este împărţită în 3 părţi, care cuprind 15 capitole, şi se distinge printr-o sistematizare deosebită. Modul de prezentare şi de tratare a problemelor reflectă în mare măsură personalitatea autoarei cunoscută de mulţi ani în cercurile specialiştilor din ţară şi de peste hotare.

Prima parte a lucrării cuprinde 6 capitole de bază, prezentînd în principal aspectele privind relaţiile dintre structura şi reactivitatea chimică a compuşilor organo-tiofosfonici, indispensabili orientării şi înţelegerii chimismelor acestui domeniu. Modul de abordare a acestor aspecte se remarcă prin claritatea şi sistematizarea problemelor, constituind în acelaşi timp un îndrumător pentru noi cercetări.

Partea a doua a lucrării tratează în 8 capitole chimia diferitelor clase de compuşi tiofosfor—organici, reprezentînd partea aplicativă.

Partea a treia a lucrării preponderent aplicativă, se referă la utilizarea compuşilor organo-tiofosforici ca pesticide, constituind o trecere în revistă a insecticidelor, a sterilizanţilor chimici, a fungicidelor şi a erbicidelor cunoscute pe plan mondial şi utilizate în special în agricultură. Un interes deosebit îl prezintă mecanismele biochimice de toxifiere şi detoxifiere prin intermediul colinesterazei şi metabolismul pesticidelor ce fundamentează modul de utilizare a acestora, simptomele clinice şi măsurile terapeutice în cazul producerii de intoxicaţii.

Spre deosebire de alte lucrări anterioare, din domeniul compuşilor organo-fosforici, ce pun accentul, în special pe compuşii care au la bază legătura fosfor—oxigen P = O, lucrarea prezentată tratează pentru prima dată compuşii cu legătura fosfor — sulf, pentru care există un număr considerabil de publicaţii şi brevete, aşa cum rezultă din bibliografia selecţionată, redată la fiecare capitol. Într-un număr redus de pagini, lucrarea cuprinde toate aspectele pe care le ridică în prezent chimia organică a compuşilor tiofosforici, încît lectura oricărui capitol permite însuşirea rapidă şi progresivă a cunoştinţelor respective.

Prezentată într-o formă grafică excelentă, cartea reprezintă o lucrare cu caracter enciclopedic, aşteptată şi primită cu interes, nu numai de cercurile de specialişti ci şi de toţi acei interesaţi în a cunoaşte stadiul actual al chimiei compuşilor tiofosfor—organici.

Lucrarea se adresează cercetătorilor, cadrelor de specialişti ce activează în industria chimică, proiectanţilor, cadrelor din domeniul toxicologiei, cadrelor ce activează în cercetarea şi producţia agricolă, învăţămîntul superior şi în general tuturor acelora ce activează şi pot avea tangenţă cu domeniul tratat.

A. VELNICERIU

sinteze de inginerie chimică

Uscarea solidelor granulare în strat fluidizat

Uscarea solidelor granulare sau pulverulente este o operație frecventă în procesele tehnologiei chimice. Creșterea cantităților de prelucrat prin uscare ca urmare a introducerii liniilor tehnologice noi de mare capacitate, ridică problema intensificării operației de uscare în scopul micșorării gabaritului uscătoarelor, a îmbunătățirii calității produsului uscat. În această lucrare se expune un procedeu pentru calculul uscătoarelor în strat fluidizat și un exemplu care ilustrează modul de aplicare a procedeului.

Într-o lucrare ulterioară se vor prezenta avantajele uscării pneumatice a solidelor granulare și un procedeu de calcul al uscătorului pneumatic bazat pe hidrodinamica transportului pneumatic și pe cinetica uscării.

Uscarea este o operație de transfer simultan de căldură și de masă. Procesul de uscare în strat fluidizat, asemănător uscării în strat fix, decurge în două etape de viteză de uscare:

— viteză constantă în timp;

— viteză descrescătoare în timp.

În prima etapă, de viteză constantă, se poate considera că se evaporă numai umiditatea de la suprafața particulelor, deci transferul de căldură este determinant, comparativ cu transferul de masă, în calculul vitezei de uscare (sau a duratei de uscare); productivitatea uscătoarelor depinde, deci, de viteza de introducere a căldurii în strat. Deoarece în fluidizare se recomandă să se lucreze cu particule de dimensiuni mici ($dp < 3$ mm), determinant pentru viteza de transfer termic este rezistența stratului-limită de la suprafața particulelor și convecția în masa gazului.

Coeficientul de transfer particulă solidă-gaz, α_p, crește prin micșorarea grosimii stratului-limită și mărirea turbulenței în masa gazului.

Fluidizarea, prin circulația și amestecarea intensă a fazelor, prin mărirea vitezei relative gaz-particulă solidă, creează condițiile hidrodinamice favorabile desfășurării optime a procesului.

În etapa de uscare cu viteză descrescătoare, viteza de uscare depinde de viteza transportului de masă și de căldură în interiorul particulelor solide.

Dacă materialul supus uscării are umiditate internă (liberă sau legată) mare, perioada a doua de uscare este importantă și determinată de transferul de masă în interiorul particulei solide. În acest caz, viteza de uscare depinde mult de temperatura din strat, care trebuie menținută la nivelul maxim admis. Uscarea se va realiza în uscătoare multietajate, cu straturi de înălțime mai mare și la viteze mai mici ale gazului.

Datorită complexității fenomenului de uscare, pentru o proiectare rațională este necesar să se determine experimental viteza de uscare, exprimată prin variația în timp a umidității.

1. Procedeu de calcul

Proiectarea tehnologică a uscătoarelor cu strat fluidizat, adică dimensionarea geometrică (diametru și înălțime) și stabilirea condițiilor raționale de operare (debitul agentului de uscare, durata de uscare și viteza de uscare, temperatura de intrare și ieșire a agentului termic de uscare, debitul de material uscat, productivitatea uscătorului, umiditatea critică și de echilibru), necesită cunoașterea valorii vitezei de uscare și, deci, a duratei de uscare.

Aceasta se realizează prin:

— ecuațiile de bilanțuri de materiale și termice;

— calculul parametrilor ce descriu comportarea hidrodinamică a stratului fluidizat: viteza agentului de fluidizare, fracția de goluri și expandarea stratului fluidizat și căderea de presiune în strat a agentului de fluidizare;

— calculul mărimilor ce descriu transferul de masă și de căldură: coeficientul de transfer de masă și coeficientul parțial de transfer de căldură particulă solidă-gaz.

Din ecuațiile de bilanțuri de materiale și termice se calculează cantitățile de apă îndepărtată prin uscare și, respectiv, cantitatea de aer necesară.

Verificarea comportării unui solid dispers la fluidizare și a condițiilor de fluidizare determinate cu relațiile existente în literatură se poate realiza cu o instalație de laborator, ușor de realizat. (fig. 1).

Pentru proiectarea uscătoarelor de capacitate mare este necesară și etapa testării pe o instalație-pilot.

Pentru definirea domeniului de viteze în care se poate realiza starea fluidizată, se utilizează ca mărimi caracteristice viteza minimă de fluidizare, w_m, și viteza maximă de fluidizare, w_p.

Viteza minimă sau critică de fluidizare este viteza fluidului la începutul fluidizării și se poate determina:

— experimental, urmărind variația unui parametru care prezintă o discontinuitate sensibilă la trecerea structurii stratului granular de la starea fixă la starea fluidizată (de exemplu figura 2).

— cu relațiile de calcul, prezentate în tabelul 1, valabile pentru straturi de particule de formă sferică sau apropiată de aceasta, pentru granulometrie uniformă sau foarte restrînsă, pentru straturi de particule în care forțele de coeziune și electrostatice sînt neglijabile sau din graficul dependenței criteriului Liascenko, Li, și criteriul Arhimede, Ar, prezentat în figura 4 [9].

Valoarea coeficientului de amplificare, k_0, se poate lua din diagrama $k_0 = f(\mathrm{Re})$, reprezentată în figura 3, sau se poate calcula cu relația [3]:

$$k_0 = 1{,}775 \cdot \mathrm{Re}^{-0{,}272} \qquad (2)$$

Straturile fluidizate reale au, însă, o distribuție granulometrică largă, sau își modifică granulometria în timpul opera-

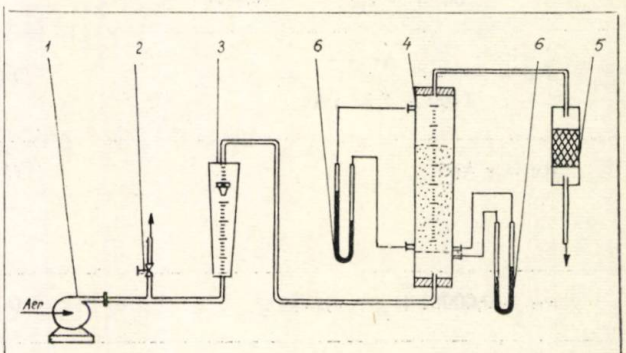


Fig. 1. Schema unei instalații de fluidizare semi-pilot:
1 — suflantă; *2* — ventil reglare; *3* — rotametru; *4* — coloană de fluidizare; *5* — vas umplutură; *6* — manometru.

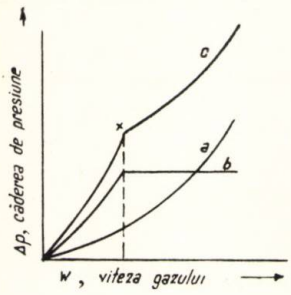


Fig. 2. Dependenţa tip cădere de presiune — viteza agentului de fluidizare, pentru straturi de nisip fluidizat:
a — căderea de presiune în distribuitorul de gaz; *b* — căderea de presiune în stratul de particule; *c* — căderea totală de presiune (strat + distribuitor)

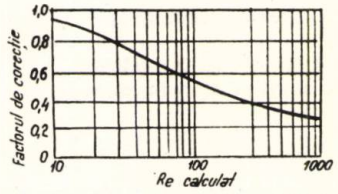


Fig. 3. Dependenţa $k_o = f$ (Re).

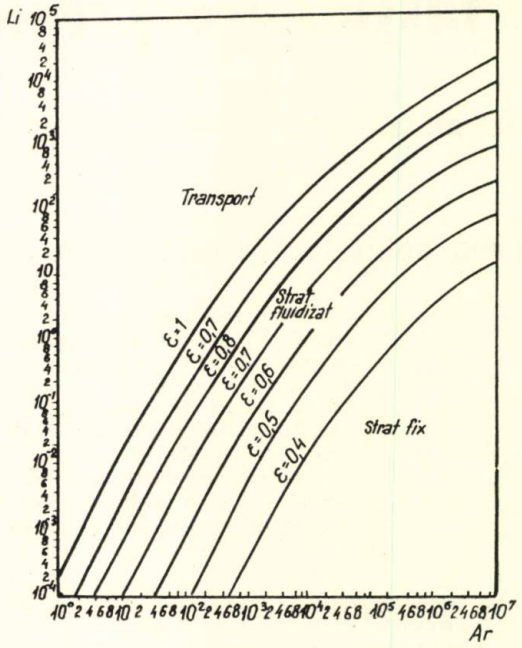


Fig. 4. Variaţia criteriului Li în funcţie de criteriul Ar şi de porozitate a stratului.

ţiei de uscare. În straturile polidisperse, particulele solide de dimensiuni diferite intră treptat în starea de fluidizare, de la cele mici la cele mai mari, odată cu creşterea vitezei fluidului.

Relaţiile de calcul indicate în literatură pentru viteza minimă de fluidizare a straturilor granulare polidisperse sînt prezentate în tabelul 2.

O metodă simplă de calcul, care dă rezultate comparabile cu experienţa, propune calculul vitezei minime de fluidizare a straturilor polidisperse cu relaţiile indicate pentru straturile monodisperse, utilizînd ca mărime, pentru dimensiunea particulelor, diametrul d_{50}, citit pe diagrama de distribuţie granulometrică Rosin-Rammler-Sperling pentru reziduul de 50% [13]. Toate relaţiile prezentate sînt valabile pentru fluidizarea în aparate cilindrice, de secţiune constantă, în cîmp gravitaţional.

Viteza maximă de fluidizare, w_p, este practic egală cu viteza de transport sau de antrenare a particulelor solide din strat, calculată conform legilor de plutire. Ea se poate determina grafic din figura 4, din valoarea criteriului Liascenko, Li, corespunzător unei porozităţi a stratului $\varepsilon = 1$.

Viteza efectivă (practică) de fluidizare, w, este viteza utilizabilă în instalaţiile industriale; ea se află într-un raport faţă de w_m, numit grad de fluidizare $z = w/w_m$, determinat de factorii de care depinde fluidizarea minimă şi de cei care

Tabelul 1

RELAŢII DE CALCUL PENTRU VITEZA MINIMĂ DE FLUIDIZARE A STRATURILOR MONODISPERSE

Relaţia de calcul		Domeniul de utilizare	Bibliografie
$w_m = 9{,}35 \cdot 10^{-3} \frac{d_p^{1{,}8824}}{\nu^{0{,}8824}} \left(\frac{\rho_p - \rho}{\rho} \right)^{0{,}9412}$	(1)	$Re < 10$ $Re > 10$ se amplifică cu un coeficient ko	[1]
$w_m = \frac{1}{200} \frac{\varepsilon_0^3}{1 - \varepsilon_0} \psi_p^2 \frac{d_p^2 (\rho_p - \rho).g}{\nu^{0{,}8824}}$	(3)		[2]
$Re = \frac{Ar}{1400 + 5{,}22 \sqrt{Ar}}$	(4)		[4]
$Re = c\, Ar^m$	(5)	Regim laminar: $c = 1{,}069 \times 10^{-3}$; $m = 1$ Regim turbulent $c = 0{,}227$; $m = 0{,}5$	[5]
$w_m = 0{,}00081\ (\rho_p - \rho) g d_p^2 / \eta$	(6)		[7]
$Re = \frac{Ar \cdot \varepsilon_0^{4{,}75}}{18 + 0{,}6 \sqrt{Ar \cdot \varepsilon^{4{,}75}}}$	(7)	Valabilă indiferent regimul de curgere	[8]

Tabelul 2

RELAŢII DE CALCUL PENTRU VITEZA MINIMĂ DE FLUIDIZARE A STRATURILOR POLIDISPERSE

Relaţia de calcul	Observaţii	Bibliografie
$Re_i = \dfrac{Ar_i}{150\dfrac{1-\varepsilon_0}{\varepsilon_0^3}\left[1+\sum_{i=1}^{N-1} x_i(D_i-1)\right]^2 + \dfrac{1}{\sqrt{\dfrac{1{,}75}{\varepsilon_0}\left[1+\sum_{i=1}^{N-1} x_i(D_i-1)\right]}\,Ar_i^{1/2}}}$ (8)	$D_i = \dfrac{d_N}{d_i}$; $d_i = d_1, d_2 \cdots d_N$ Ar_i şi Re_i se calculează cu diametrul mediu d_N cel mai mare al particulelor; x_i — masa fracţiunilor	[10]
$Re = 0{,}049\ Ar\,(1-\varepsilon)^{0,8}\cdot\left(\dfrac{d_M}{d_p}\right)^{0,48}\left(\dfrac{\rho}{\rho_p}\right)^{0,2}$ (9)		[11]
$Re_M = 14{,}5\ Ar_M^{0,45}$ $Re_M = \dfrac{w d_M}{\nu}$; $Ar_M = \dfrac{g d_M^3}{\nu^2}\left(\dfrac{\rho_p}{\rho}-1\right)$ (10)	$Ar_M \in [2200,\ 435000]$ şi $dp \in [5{,}30$ mm$]\cdot$ $\cdot Ar_M$, Re_M; se calculează cu diametrul maxim d_M al particulelor solide	[12]

nu sînt încă înglobaţi în relaţii cantitative: umiditatea materialului, uniformitatea distribuţiei fluidului pe secţiunea stratului, forţele de coeziune interparticule, forţele electrostatice, ceea ce determină necesitatea determinării pe cale experimentală a vitezei de fluidizare.

Pentru calcule orientative, pentru particule cu diametrul $d_p \in [50{,}300]$ μm, se poate determina, cu ajutorul graficului din figura 5 [16], care exprimă H_w/H_0 în funcţie de gradul de fluidizare, $z = w/w_m$, şi de dimensiunile particulelor solide, în aparate de diametru mic.

Clark [23], în urma a numeroase experimentări, se constată că viteza de fluidizare este un multiplu de numere întregi al produsului $(0{,}00136/\rho^{0,29}\cdot\eta^{0,43})$.

În uscătoare continue, întrucît debitul masic de gaze este impus de condiţiile de uscare, se determină aria secţiunii transversale a stratului, astfel ca viteza gazului să asigure o fluidizare bună.

Utilizarea vitezelor mari este limitată de cantitatea de particule fine care se află în solidul alimentat în uscător sau care se produce în timpul uscării prin modificarea dimensiunilor particulelor (prin abraziune, dezaglomerare, spargere).

Între stratul de particule solide şi gazul de fluidizare există un permanent schimb de energie, în scopul creării şi al menţinerii stării fluidizate, şi anume energia cedată de gazul de fluidizare (consumată pentru învingerea frecării particulelor între ele şi cu gazul de fluidizare, a frecării gazelor cu pereţii aparatului, pentru expansiunea stratului) care depinde direct de căderea de presiune a gazului la trecerea prin strat (măsură a rezistenţei hidraulice a stratului fluidizat).

Căderea de presiune în strat se exprimă prin relaţia:

$$\Delta p_s \simeq a_e\,(\rho_p - \rho)\int_0^H (1-\varepsilon)\,dz \qquad (11)$$

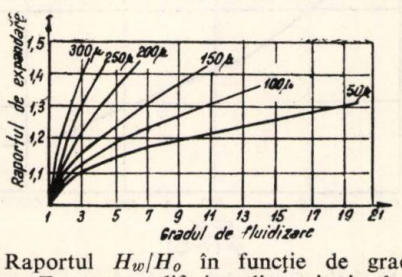


Fig. 5. Raportul H_w/H_0 în funcţie de gradul de fluidizare Z, pentru diferite dimensiuni ale particulelor solide.

În funcţie de condiţiile în care are loc fluidizarea stratului, relaţia (11) ia forme diferite (tabelul 3).

Pentru aparatele cu secţiune variabilă, relaţiile de calcul depind de forma aparatului [14].

Pentru o distribuţie uniformă a agentului de fluidizare (şi de uscare) pe secţiunea aparatului, căderea de presiune, Δp_d, în placa distribuitoare va fi de aproximativ 20% din căderea de presiune în strat, Δp_s, pentru straturi puţin înalte, şi de 50—100% din Δp_s, pentru înălţimi mari de strat (> 1 m) [15].

La valori mai mici ale lui Δp_d apare canelarea stratului, nedorită, deoarece gazul circulă prin canale preferenţiale, fără a mai realiza un contact eficient cu particulele solide. La valori mai mari pentru Δp_d se obţine o distribuţie a gazului mai bună, dar cu un consum prea mare de energie.

Pentru calculul coeficientului parţial de transfer termic, α_p, în fluidizarea neomogenă, se utilizează ecuaţii criteriale, relaţii empirice, prezentate în tabelul 4.

Si Ian Fu şi Romankov [17] indică o relaţie de forma:

$$\lg E = -0{,}65\ Nu\ Fo\ K_0^{-1}\frac{\lambda_g}{\lambda_p} \qquad (14)$$

care dă o bună concordanţă cu datele experimentale ale autorilor.

Tabelul 3

RELAŢII DE CALCUL PENTRU CĂDEREA DE PRESIUNE ÎN STRATUL FLUIDIZAT

Tipul fluidizării	Domeniul de utilizare	Relaţia de calcul
Cîmp gravitaţional $a_e = g$	aparate de secţiune constantă $\varepsilon_0 = \text{const.}$	$\Delta p_s = g(\rho_p - \rho)(1-\varepsilon_0)H_0 = g\,(\rho_p - \rho)(1-\varepsilon)H_W$ (12)
Cîmp de forţe centrifugale $a_e = \omega^2 R$	aparate cilindrice, de secţiune constantă $A = 2\pi RH$	$\Delta p_s = \dfrac{\omega^2 G_a}{2\pi gH}$ (13)

Tabelul 4

RELAȚII PENTRU CALCULUL TRANSFERULUI DE CĂLDURĂ ÎNTRE PARTICULE SOLIDE ȘI AGENTUL DE FLUIDIZARE

Condiții experimentale și caracteristici geometrice și constructive ale sistemului	Materialul solid	Agentul de fluidizare	Relația de calcul	Ordinul de mărime al α_p	Bibliografie
$D_c = 100$ mm $H_0 = 6-45$ mm Placă distribuitoare, sită cu ochiuri de 75 μm (temperatura particulelor solide a fost considerată egală cu indicația termometrului umed)	Cărbune activ (3–5 mm) Carton (5×6×3 și 10×5××3 mm) Cărbune (0,5–10 mm)	Aer temperatură: 40–50°C debit: 0,9–4 kg/m²s Re = [20–200] Aer temperatură: 40–50°C	$Nu = 0{,}0163\ Ar^{0,246}\ Re^{0,65}\left(\frac{H_0}{d_p}\right)^{-0,34}$ $Ar \in [2 \cdot 10^3 - 7.5 \cdot 10^5]$ $Nu = 0{,}0302\ Ar^{0,201}\ Re^{0,65}\left(\frac{H_0}{d_p}\right)^{-0,34}$ $Ar \in [7{,}5 \times 10^5 - 6 \times 10^6]$ $Nu = 0{,}23\ Re^{0,863},\ Re \in [20-500]$	zeci	[18]
$D_c = 58$ mm $H_0 = 100-450$ mm	Oxid de Al, silicagel (0,35–0,99 mm)	Aer temperatură: 40°C debit: 0,4–1,1 lkg/m²s	$Nu = 0{,}0135\ Re^{1,3}$ $Re \in [9-55]$	15–50	[19]
Temperatura particulelor solide s-a considerat constantă în strat și egală cu temperatura solidului la ieșire din strat	Silicagel (0,36–1,1 mm)	Aer debit: 0,44–0,85 kg/m²s	$\alpha_p = 126{,}5G^{0,76}\ d^{0,67}$ sau $\alpha_p = 6{,}395\ Re^{0,76}$ $Re \in [8{,}8-52{,}3]$	34–120	[20]
	Cuburi de gelatină (10×10×10 mm) și cilindri (d = 7 mm, h = 20 mm)	Aer temperatură: 20–40°C	$Nu = 0{,}005\ Re^{1,325}\ Pr^{0,33}\ Gr^{0,14}$ $Re \in [600-3000]$ Pentru fluxuri calorice mari $Nu = 1{,}44 \cdot 10^{-4}\ Re^{5/3}$ sau $Nu = 0{,}99 \cdot 10^{-2}\ Ar^{0,533}$	zeci	[21]
$D_c = 102$ $H_0 = 250$ mm Sită (temperatura particulelor a fost considerată egală cu temperatura gazului la ieșirea din strat)	Cărbune (0,35–4,6 mm)	Aer temperatură: 118,5°C debit 0,45–1,25 kg/m²s	$\alpha_p = 0{,}0455\ G^{1,7}\ d_p^{0,5}$ $[\alpha_p] = Kcal/m^2h\ grd$	14,5–340 Nu∈ [0,3–7]	[22]

O ecuație criterială pentru determinarea duratei totale de uscare este dată sub forma:

$$\frac{u_i - u_{cr}}{u_{cr} - u_e} - 2{,}3 \lg E = 1{,}2\ Re\ F_0\ K_0^{-1}\left(\frac{P_v}{P_g}\right)^{0,25}\left(\frac{H_w}{d}\right)^{-1}\frac{\lambda_g}{\lambda_p} \qquad (15)$$

Tabelul 5

RELAȚIILE DE CALCUL PENTRU TRANSFERUL DE MASĂ

Relația de calcul		Bibliografie
$Sh = 2{,}01\ Re^{0,5}$	(17)	
$\frac{k_g P_M M_m}{G_g} = 0{,}018\ Re^{0,3}$	(18)	[24]
din diagrama $j_D = f(Re_m)$ reprezentată în figura 6, în care:		
$j_D = \frac{k_g P}{G_M} S_c^{2/3}$	(19)	[25]
$Re_m = \frac{d_p G_g}{(1 - \varepsilon_w)}$	(20)	

care, dacă procesul de uscare se termină în prima etapă de viteză constantă, devine:

$$\frac{u_i - u_{cr}}{u_{cr} - u_e} = 1{,}2\ Re\ Fo\ K_0^{-1}\left(\frac{P_v}{P_g}\right)^{0,25}\left(\frac{H_w}{d}\right)^{-1}\frac{\lambda_g}{\lambda_p} \qquad (16)$$

În cazul care perioada a doua de uscare este importantă, atunci cînd materialul supus uscării are umiditatea internă mare, transferul de masă în interiorul particulei solide este determinant și se calculează coeficientul parțial de transfer de masă, k_g, cu relațiile prezentate în tabelul 5.

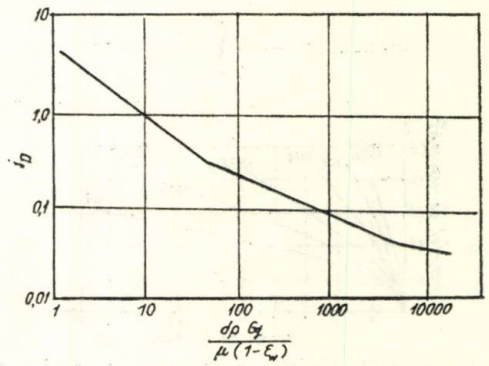


Fig. 6. Variația factorului J_D în funcție de criteriul Reynolds modificat, Re_m.

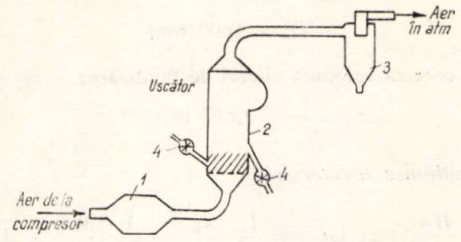


Fig. 7. Instalaţie de uscare în strat fluidizat:
1 — încălzitor aer; *2* — uscător în strat fluidizat; *3* — ciclon; *4* — dispozitiv reglare debit material solid.

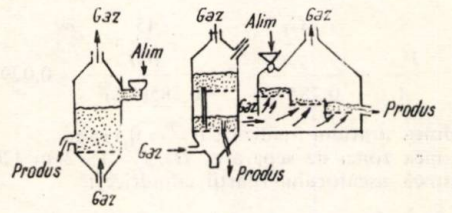


Fig. 8. Uscătoare continue în strat fluidizat:
a — uscător simplu; *b* — uscător supraetajat; *c* — uscător tip cascadă.

2. Descrierea instalaţiei de uscare în strat fluidizat

Principiul uscării în strat fluidizat este arătat în schema din figura 7. Aerul trimis de un compresor este încălzit într-un încălzitor *1* şi apoi distribuit uniform pe secţiunea uscătorului *2*. Aerul cald circulă ascendent prin stratul de particule solide supus uscării, la o viteză suficient de mare încît să asigure o fluidizare turbulentă a stratului. Deasupra stratului este un spaţiu de degazare de 1—2 m înălţime, în care, prin acţiunea forţei gravitaţionale, particulele fine, care au fost antrenate de gaz, sedimentează. În unele aparate sedimentarea este îmbunătăţită, micşorîndu-se viteza gazului şi, implicit, crescînd durata de sedimentare, prin mărirea ariei secţiunii transversale a acestei zone, comparativ cu secţiunea stratului fluidizat. Gazul de uscare este purificat în continuare cu ajutorul unui ciclon *3* sau cu un filtru cu saci. Alimentarea şi evacuarea materialului solid din uscător se realizează cu ajutorul dispozitivelor de reglare 4.

În figurile 8 *a,b* şi *c* sînt prezentate cîteva scheme de uscătoare continue cu strat fluidizat.

3. Exemplu de calcul al unui uscător în strat fluidizat

Pentru calculul unui uscător în strat fluidizat proiectantul are nevoie de următoarele date:

— umiditatea materialului: iniţială şi finală, critică şi de echilibru;

— temperatura materialului: iniţială, finală şi maximă;

— temperatura aerului (agentului de uscare): la intrare şi la ieşire;

— viteza de fluidizare: minimă şi maximă;

— limitele operaţionale;

— timpul de uscare;

— limitările în adîncimea stratului.

Dacă o parte din datele necesare proiectării pot fi impuse de procesul (fluxul) tehnologic din care face parte uscătorul sau pot fi calculate cu relaţii existente, pentru restul de date sînt necesare cercetări de laborator pentru a se stabili:

— viteza de operare a agentului de fluidizare cea mai eficace;

— timpul maxim de uscare;

— temperatura maximă şi minimă de operare a stratului;

— tendinţa de degradare, descompunere sau prăjire a materialului supus uscării.

Exemplu

Să se calculeze un uscător în strat fluidizat cu o productivitate $P = 1350$ kg/h (10 800 t/an) medicament, cu următoarele caracteristici:

— umiditatea iniţială: $u_i = 50\%$ kg apă/kg material uscat;

— umiditatea finală ·: $u_f = 2\%$ kg apă/kg material uscat;

— umiditatea critică: $u_{cr} = 18\%$ kg apă/kg material uscat;

— umiditatea de echilibru: $u_e = 1{,}2\%$ kg apă/kg material uscat;

— diametrul particulelor (sferice, mediu): $d_p = 0{,}7$ mm;

— temperatura de intrarea în uscător a materialului: $t_1 = 20°C$;

— temperatura maximă a materialului: $t_{max} = 43°C$;

— agentul termic de uscare: aer încălzit $t'_g = 90°C$, cu $x_i = 0{,}0125$ şi $\varphi_i = 0{,}75$ şi $t''_g = 50°C$;

— timpul de uscare maxim, peste care medicamentul se descompune: $\tau_{max.} = 3$ min.

Uscătorul este continuu, cilindric.

$$\xrightarrow[u_i,\ t_1]{G_1 = G + G_{a,1}} \quad \text{USCĂTOR} \quad \xrightarrow[u_f,\ t_2]{G_2 = G + G_{a,2}}$$

$$\xrightarrow[x_i,\ t'_g\ \varphi_i]{L} \qquad\qquad \xrightarrow[x_e,\ t''_g,\ \varphi_e]{L + G_{a,u}}$$

Întrucît timpul de uscare trebuie să fie mai mic decît timpul maxim, determinat experimental, la care materialul începe să se degradeze, se propune ca timp de uscare 2 min.

În acest caz, cantitatea G_1 de material umed ce intră în uscător pentru o durată de uscare de 2 min va fi:

$$G_1 = P \cdot \tau = \frac{1350}{60} \cdot 2 = 45 \text{ kg}$$

1. *Bilanţ de materiale*

Cantitatea de material uscat introdusă în uscător:

$$G = G_1 \frac{1}{u_{i+1}} = 45 \frac{1}{0{,}5 + 1} = 30 \text{ kg}$$

Cantitatea de apă introdusă în uscător:

$$G_{a,1} = G_1 - G = 45 - 30 = 15 \text{ kg}$$

Cantitatea de apă conţinută în material la ieşirea din uscător:

$$G_{a,2} = G \cdot u_f = 30 \cdot 0{,}02 = 0{,}6 \text{ kg}$$

Cantitatea de apă îndepărtată prin uscare:

$$G_{a,u} = G_{a,1} - G_{a,2} = 15 - 0{,}6 = 14{,}4 \text{ kg}$$

Cantitatea de apă din material în momentul atingerii umidităţii critice:

$$G_{a,cr} = G \cdot u_{cr} = 30 \cdot 0{,}18 = 5{,}4 \text{ kg}$$

Cantitatea de apă îndepărtată în prima perioadă de uscare (pînă la umiditatea critică):

$$G_{a,I} = G_{a,1} - G_{a,cr} = 15 - 0{,}4 = 9{,}6 \text{ kg}$$

Cantitatea de apă îndepărtată în perioada a doua de uscare

$$G_{a,II} = G_{a,u} - G_{a,I} = 14{,}4 - 9{,}6 = 4{,}8 \text{ kg}$$

2. *Viteza minimă de fluidizare*

Utilizînd ecuaţia lui Rowe:

$$w_m = 0{,}00081\ (\rho_p - \rho)\ g\ d_p^2/\eta$$

se obţine:

$$w_m = \frac{0{,}00081\ (1100 - 1{,}09) \times 9{,}8 \times 7^2 \times 10^{-8}}{1{,}98 \times 10^{-5}} = 0{,}216 \text{ m/s}$$

3. *Viteza de fluidizare*

$$w = K \cdot w_m,$$

în care:

$$K = \sqrt[3]{\frac{L_i}{L_{icr}}}$$

$$A_r = \frac{d_p^3 \cdot \rho_p \cdot g}{\nu^2 \rho} = \frac{7^3 \times 10^{-12} \times 1{,}1 \times 10^3 \times 9{,}8}{1{,}78^2 \times 10^{-10} \times 1{,}09} = 1{,}07 \times 10^4$$

Din diagrama $L_i = f(A_r)$ reprezentată în figura 4, pentru $A_r = 1{,}07 \times 10^4$ se determină $L_i = 40$ pentru un $\varepsilon_w = 0{,}85$, ceea ce caracterizează un regim de fluidizare intens.

Pentru $\varepsilon_0 = 0{,}4$, care corespunde începutului fluidizării, la același A_r, corespunde un $L_{icr} = 9 \times 10^{-3}$:

$$K = \sqrt[3]{\frac{40}{9 \times 10^{-3}}} = 16{,}44$$

$$w = 16{,}44 \times 0{,}216 = 3{,}55 \text{ m/s}$$

4. *Bilanț termic*

Cantitatea de aer L necesară uscării materialului (care trebuie să realizeze și starea de fluidizare la parametrii stabiliți anterior) se calculează din bilanțul termic al uscării:

$$Q_p = Q_m + Q_{ev} + Q_{sv} + Q'$$

în care:

Q_p = $L\, c_g(t'_g - t''_g)$, este căldura cedată de aer pentru uscarea materialului;

Q_m = $G \cdot c_p \cdot (t_2 - t_1) + G_{a,1}\, c_a(t_2 - t_1)$, — căldura necesară încălzirii materialului umed pînă la temperatura de uscare;

Q_{ev} = $Ga,u \cdot r$ — căldura necesară evaporării apei îndepărtată prin uscare

Q_{sv} = $G_{a,u}\, C_{va}(t''_g - t_2)$ — căldura necesară supraîncălzirii, pînă la temperatura de ieșire a aerului, a vaporilor de apă îndepărtați din material;

Q' = 0 — căldura pierdută în exterior se neglijează (uscătorul este izolat);

$$L = \frac{(t_2 - t_1)(Gc_p + G_{a,1} \cdot c_a) + G_{a,u}\,[r + c_{ca}(t''_g - t_2)]}{c_g(t'_g - t''_g)} =$$

$$= \frac{(40 - 20)(30 \cdot 0{,}275 + 15 \cdot 1) + 14{,}4[597 + 0{,}46(50 - 40)]}{0{,}24\ (90 - 50)} =$$

$$= 950{,}84 \text{ kg}$$

Din bilanțul parțial, de materiale pentru apa îndepărtată:

$$L(x_e - x_i) = G_{a,u}$$

$$x_e = x_i + \frac{G_{a,u}}{L} = 0{,}0125 + \frac{14{,}4}{950{,}84} = 0{,}02764$$

Din diagrama $I - x$, rezultă $\varphi_e = 0{,}35$

Deci aerul încălzit, utilizat ca agent de uscare, are următorii parametri:

$$t'_g = 90°\text{C}, \quad x_i = 0{,}0125 \quad \varphi_i = 0{,}75$$

$$t''_g = 50°\text{C}, \quad x_e = 0{,}0276 \quad \varphi_e = 0{,}35$$

5. *Diametrul uscătorului*

$$D = \sqrt{\frac{L}{0{,}785\, \rho\, w\, \tau}}$$

$$D = \sqrt{\frac{950{,}84}{0{,}785 \cdot 1{,}09 \cdot 3{,}55 \cdot 120}} = 1{,}615 \text{ m}$$

Conform STAS 2099 – 65, diametrul uscătorului va fi:

$$D_n = 1600 \text{ mm}$$

și se va corecta valoarea vitezei de fluidizare:

$$w = 3{,}617 \text{ m/s}$$

6. *Înălțimea uscătorului*

$$\frac{H_w}{H_0} = z; \text{ iar } z = \frac{1 - \varepsilon_0}{1 - \varepsilon_w} = \frac{1 - 0{,}4}{1 - 0{,}85} = 4$$

$$H_w = 4\ H_0$$

Înălțimea stratului fix:

$$H_0 = \frac{V_{st}}{A} = \frac{\frac{G_1}{\rho_{st}}}{0{,}785\ D^2} = \frac{\frac{45}{760}}{0{,}785(1{,}6)^2} = 0{,}0295 \text{ m}$$

Înălțimea stratului fluidizat: $H_w = 0{,}118$ m

Înălțimea zonei de separare: $H_{sep} = 1 - 2$ m [26]

Înălțimea uscătorului (părții cilindrice):

$$H = H_w + H_{sep} = 0{,}118 + 1{,}482 = 1{,}6 \text{ m}$$

7. *Durata de uscare*

$$\tau = \frac{\left(\frac{u_i - u_{cr}}{u_{cr} - u_e} - 2{,}3 \lg \frac{u_f - u_e}{u_{cr} - u_e}\right) \rho_p \cdot \nu r\, (u_{cr} - u_e)(1 - \varepsilon_0) H_0}{4{,}8\ w\ \Delta t \cdot \left(\frac{P_v}{P_g}\right)^{0{,}25} \cdot \lambda}$$

în care:

$$\frac{u_i - u_{cr}}{u_{cr} - u_e} - 2{,}3 \lg \frac{u_f - u_e}{u_{cr} - u_e} =$$

$$= \frac{0{,}5 - 0{,}18}{0{,}18 - 0{,}012} - 2{,}3 \lg \frac{0{,}02 - 0{,}012}{0{,}18 - 0{,}012} = 4{,}945$$

$\rho_p = 1100$ kg/m^3

$\nu = 1{,}78 \times 10^{-5}$ m^2/s

$r = 2{,}41 \times 10^3$ J/kg

$\lambda = 0{,}0256$ W/m grd [14]

$$\left(\frac{P_v}{P_g}\right)^{0{,}25} = \left(\frac{55}{705}\right)^{0{,}25} = 0{,}528$$

$H_0 = 0{,}0295$ m

$w = 3{,}617$ m/s

$\Delta t = 28{,}88$ grd

Înlocuind aceste valori în ecuația timpului de uscare se obține:

$$\tau = 102{,}4 \text{ s}$$

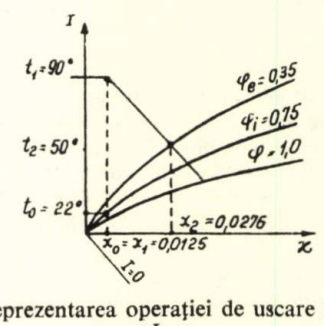


Fig. 9. Reprezentarea operației de uscare în diagrama I, x

Se constată că durata de uscare este suficient de apropiată de timpul propus, deci se poate considera că $\tau = 120$ s. În cazul în care timpul necesar uscării este mult mai mic sau mai mare decît timpul propus, cu care s-a calculat diametrul uscătorului, se reface calculul cu valori modificate ale parametrilor de fluidizare și de geometrie a uscătorului.

8. *Căderea de presiune*

$$\Delta p_{tot} = \Delta p_s + \Delta p_d + \Delta p_g$$

în care:

$$\Delta p_s = (1 - \varepsilon_0)\ H_0\ (\rho_p - \rho)g$$
$$\Delta p_d = 0{,}2\ \Delta p_s$$
$$\Delta p_g = 0$$
$$\Delta p_{tot} = 190{,}62 + 38{,}12 = 228{,}74\ \text{N/m}^2$$

Notații

a — difuzivitatea termică, m²/h.
c_p — căldura specifică a particulei solide, kcal/kg. grd.
d_p — diametrul particulei solide, m.
D — diametrul uscătorului, m.
$\mathfrak{D}$ — coeficient de difuziune, m²/h.
E — $= \dfrac{u_f - u_e}{u_{cr} - u_e}$ simplex de umiditate.
g — accelerația gravitațională, m²/s.
G — cantitatea de material uscat, kg.
$G_g = M\ G_M$, viteză gravimetrică, kg/m²s.
G_M — viteză molară, kmol/m²s.
H — înălțimea uscătorului, m.
H_0 — înălțimea stratului fix, m.
H_w — înălțimea stratului fluidizat, m.
J_D — factor de transfer de masă (substanță).
k_g — coeficient de transfer de masă în filmul gazos, kmol/m² hat, m/h,
L — cantitatea de agent de uscare, kg.
M_m — masa moleculară.
p — presiunea de lucru, at.
p_g — presiunea aerului, utilizat ca agent de uscare, at.
p_v — presiunea de vapori a apei, at.
P — productivitatea uscătorului, t/zi.
Δp_g — căderea de presiune a gazului prin frecare cu pereții fluidizatorului, N/m².
Δp_d — căderea de presiune prin placa distribuitoare, N/m².
Δp_s — căderea de presiune prin strat, N/m².
Δp_{tot} — căderea totală de presiune, N/m².
r — căldura latentă de vaporizare, J/kg.
R — raza uscătorului, m.
Δt — diferența medie de temperatură dintre particulele solide și aer.
u_i — umiditatea inițială, %, kg apă/kg material uscat.
u_f — umiditatea finală, %, kg apă/kg material uscat.
u_{cr} — umiditatea critică, %, kg apă/kg material uscat.
u_e — umiditatea la echilibru, %, kg apă/kg material uscat.
V_0 — volumul stratului fix.
V_{mol} — volum molar.
w_m — viteza minimă de fluidizare, m/s.
w — viteza de fluidizare, m/s.
x — conținutul de umiditate a agentului termic, kg apă/kg aer.
α — coeficient parțial de transfer termic de la fluid la particulă, kcal/m² h. grd.
ε_0 — porozitatea stratului fix (= 0,4).
ε_w — porozitatea stratului fluidizat.
η — viscozitatea dinamică a fluidului, daP.
λ — conductivitatea termică, W/m. grd.
ν — viscozitatea cinematică, m²/s.
ρ — densitatea fluidului, kg/m³.
ρ_{st} — densitatea stratului de particule (în vrac), kg/m³
τ — durata de uscare, s.
ψ_p — factor de formă a particulelor solide.
ω — viteza unghiulară, rad/min.

Indici

a — apă
g — aer
p — particulă

Criterii de similitudine folosite

Re $= \dfrac{w\, d_p\, \rho}{\eta}$, Reynolds

Nu $= \dfrac{\alpha_p\, d_p}{\lambda}$, Nusselt

Sh $= \dfrac{k_g\, d_p}{\mathfrak{D}}$, Sherwood

Ar $= \dfrac{d_p^3 (\rho_p - \rho)\, g}{\nu^2 \rho}$, Arhimede

Li $= \sqrt{\dfrac{w^3 \rho}{\nu(\rho_m - \rho)g}}$, Liascenko

Sc $= \dfrac{\eta}{\rho \mathfrak{D}}$, Schmidt

$F_o = \dfrac{a\ \tau}{d_p^2}$, Fourrier

$K_0 = \dfrac{r(u_{cr} - u_e)}{c_p\ \Delta t}$, Kossovici

Bibliografie

1. Lewa, M., Takashi, S. și Wen, C. Genie Chim., **75**, 1956, p. 33.
2. Lewis, W. K., Gilliland, E. R. și Bauer, W. C. Ind. Eng. Chem., **41**, 1949, p. 1 104.
3. Zabrodskii, S. S. Ghidrodinamica i teploobmen v pseudoojijennom sloe, Gosenergoizdat, 1963.
4. Todes, O. M., Brönstein, B. J. Neft. hoz. **4**, 1951, p. 32.
5. Beranek, Ia. și Sokol, D. Tehnika psevdoojijenia, sub redacția Ghelperin N. I. Gostotehizdat, 1962, citat de [6].
6. Ghelperin, N. I., Einstein, V. G. și Kvasa, V. B., Osnovi tehniki psevdoojijenia, Izdatilistvo Himia, Moscova, 1967.
7. Rowe, P. N., Trans. Inst. Chem. Engrs., 39, 1961, p. 175.
8. Gupalo, Iu. P., Inj. Fiz. J., **5**, 1962, p. 96.
9. Pavlov, K. F., Romankov, P. G. și Noskov, A. A., Exerciții și probleme la cursul de Procese și aparate din tehnologia chimică, Ed. didactică și pedagogică, 1966, p. 144.
10. Petrov, V. N. Izvest. VUZ, Nefti i gaz, **79**, 1961.
11. Carpov, A. I., Izvest. VUZ, Energhetica, **71**, 1962.
12. Mazurov, D. Ia., Ing. Fiz. J., **5**, 1962, p. 13.
13. Jinescu, I. G. și Rehner, H., Rev. Roumaine de chimie, București, nr. **18**, 12, 1973, p. 2 149.
14. Floarea, O. și Jinescu, I. G., Procedee intensive în operațiile unitare de transfer, Ed. tehnică, București, 1975, p. 170.
15. Wormald, D. și Burnell, E. M. W. Brit. Chem. Eng., **16**, nr. 4,5, 1971, p. 376.
16. Floarea, O. și Smigelschi, O. Calcule de operații și utilaje din industria chimică, Ed. tehnică, București, 1966, p. 73.
17. Si Ian Fu, Romankov, P. G. și Rașcovskaia, N. B., J. Priklad. Him., **35**, nr. 3, 1962, p. 530.
18. Dufor-Berte, C. și Pasero, E., Atti Acad. Sci. Torino, Cl. Sci. Fis. **100**, 1966, p. 201.
19. Sekun, B. N., Cand. dis LTI im. Lensoveta (1963) citat de **22**.
20. Altshuler, V. S. și Secenov, G. P. Protessî v khipiascem sloe pod davleniam. Izd. A. N. S.S.S.R., Moscova, 1963.
21. Horsler, A. G., Lacey, J. A. și Thompson, V. N., Chem. Eng. Progr., **65**, 10, 1969, p. 59.
22. Fan, L. T., Schmitz, J. A. și Miller, E. N., A.I. Ch. E. J., **9**, 1963, p. 149.
23. Clark, W. E., Ch. Eng., mart. 1967, p. 177—82.
24. Keltering, K. N., Manderfield, L. E. și Smith M. J., C.P.E., **46**, nr. 3, 1950, p. 139.
25. Ju Chin Chu, Fluidization, edited by D. F. Othure. 1956.
26. Nonhebel, G., Moss, A. A., Druying of solids in the chemical industry, Butterworths, London, 1971.

GHEORGHIȚA I. JINESCU, PAUL VASILESCU

Institutul politehnic — București
Facultatea de inginerie chimică
Catedra de inginerie chimică

noutăți pe meridiane

tehnico-științifice

Tehnologii noi în industria îngrășămintelor fosfatice

Datorită avantajelor pe care le prezintă în manipulare, depozitare și încorporare în sol, îngrășămintele lichide au căpătat în ultimii ani o utilizare tot mai largă. Dificultățile întîmpinate în depozitarea îngrășămintelor fosfatice lichide constau, în special, în faptul că în timpul depozitării se formează precipitate care îngreuiază manipularea lor ulterioară. Acestea sînt provocate de impuritățile existente în acidul fosforic preparat pe cale umedă, așa încît purificarea acidului fosforic și, în special, eliminarea magneziului devine o problemă acută.

Pe plan mondial nu s-au stabilit limite maxime privind impuritățile în acidul fosforic, dar specialiștii apreciază că, în general, de exemplu în cazul obținerii unui acid din fosfați de Florida, eliminarea a 60% din conținutul de metale și de fluor este suficientă. Desigur că, în funcție de roca fosfatică folosită ca materie primă, cantitatea de impurități ce trebuie diminuată diferă, impuritatea cea mai importantă fiind magneziul. În prezent se cunosc patru procedee de purificare a acidului fosforic, și anume:

— extracția cu solvenți, în care se folosește un solvent parțial miscibil care extrage cea mai mare parte din acid și numai mici cantități de impurități din soluția apoasă de acid fosforic brut. Reextracția acidului fosforic cu apă din amestecul acid — solvent permite reciclarea acestuia din urmă. Cantitățile mici de solvent ce se dizolvă în faza apoasă la prima extracție sînt recuperate, de obicei, prin distilare;

— precipitarea cu solvenți, care constă în tratarea acidului cu un solvent complet miscibil, de obicei în amestec cu substanțe alcaline sau cu amoniac, care determină precipitarea impurităților, în principal sub formă de fosfați. Acestea din urmă sînt separate, iar din faza lichidă purificată solventul se separă prin distilare și se recirculă;

— purificarea indirectă, în care acidul nu este produs ca atare, ci este separat de impurități sub formă de sare sau de aduct anorganic, care este apoi transformat în produs finit;

— clarificarea, care constă din eliminarea impurităților solide din roca fosfatică prin flotare.

În ceea ce privește extracția cu solvenți, pînă în prezent s-au pus la punct mai multe procedee. Într-unul dintre acestea, realizat în Mexic, ca materie primă se folosește un acid fosforic brut cu 54% P_2O_5 obținut pe cale umedă. Extracția și separarea fazelor se fac la o temperatură joasă în amestecătoare — decantoare, iar acidul extras în solvent este reextras cu apă la temperatura ambiantă. Solventul dizolvat parțial atît în acidul brut, cît și în apa de extracție finală se recuperează prin barbotare cu abur. Randamentul de extracție este de 60—70% P_2O_5 sub formă de acid fosforic purificat, care rezultă cu o concentrație de 48—51% P_2O_5. Dacă fosfații de Florida, se folosesc ca materie primă la fabricarea acidului fosforic, prin procedeul descris se elimină minimum 97% din metalele existente și circa 88% din fluorul existent în acidul brut. Acidul obținut se închide la culoare în timpul concentrării, datorită urmelor de solvent organic, așa încît pentru obținerea unui acid incolor aceste impurități trebuie oxidate. Compania nord-americană Agrichemicals folosește ca solvent de extracție *n*-heptanolul, a cărui solubilitate în apă fiind redusă, nu mai este necesară recuperarea acestuia din acid, fapt care permite o reducere a consumului de combustibili și, ca urmare, a costului. Pierderile de solvent pe tona de P_2O_5 sînt estimate la 3—7 kg de *n*-heptanol. În acest procedeu se folosește ca acid fosforic brut un produs cu 54%P_2O_5 și rezultă un acid purificat cu 44% P_2O_5 cu un randament de extracție de 80%. Din impuritățile existente în acidul fosforic brut prin acest procedeu se elimină 80—90% din magneziu, 70—80% din aluminiu, 50—60% din fier și 75—85% din fluorul conținut. Un alt procedeu de extracție pus la punct de grupul Garrett Research și aplicat industrial de compania Occidental Oil, denumit procedeul *S-X*, constă din extracția selectivă a magneziului și calciului din acid cu ajutorul unor schimbători de ioni lichizi. Extractantul este de fapt un acid sulfonic dizolvat în petrol lampant. În acest procedeu gradul de recuperare a acidului fosforic este de 94—97% P_2O_5. În procedeul *S-X* acidul fosforic brut este amestecat cu schimbătorul de ioni lichid într-un amestecător-decantor, pentru reținerea magneziului și a celorlalte metale. P_2O_5 antrenat este recuperat prin spălarea cu apă a extractului, care la rîndul său este regenerat prin amestecare cu acid sulfuric, în vederea eliminării metalelor. Soluția de acid epuizat, purtătoarea impurităților metalice, este tratată cu var și apoi evacuată.

În cadrul procedeelor de precipitare cu solvenți grupul TVA a pus la punct în fază de laborator un nou procedeu, în care acidul fosforic brut este amestecat cu metanol și mici cantități de amoniac, pentru a precipita toate metalele sub formă de fosfați dubli de amoniu, precum și pentru a precipita compușii fluorului. Șlamul format este centrifugat, iar filtratul se supune distilării, pentru a elimina metanolul și apa. Metanolul este separat de apă printr-o coloană de fracționare și apoi refolosit. Impuritățile solide separate la centrifugare sînt spălate cu metanol și uscate. Pierderile de solvenți se limitează numai la cele mecanice.

Pentru a filtra impuritățile în condiții optime, sînt necesare 3,5 t metanol și 0,04 t amoniac/t P_2O_5. În aceste condiții se elimină circa 90% din conținutul inițial de fier, aluminiu și fluor și pînă la 70% din conținutul de magneziu din acidul uzual obținut din fosfații de Florida. În acest procedeu de purificare neeliminîndu-se carbonul sub nici o formă, acidul purificat este închis la culoare. Impuritățile solide conțin 10% din P_2O_5 inițial și au o compoziție de tipul 5-48-0, tot P_2O_5 existent fiind solubil în citrat, iar 50% din acesta fiind solubil și în apă.

Alte variante ale procedeului de extracție descris au fost, de asemenea, experimentate în fază de laborator, și sînt axate pe purificarea acidului fosforic prin tratare cu acetonă și amoniac cu formarea a două faze lichide, una ușoară, bogată în acetonă, care conține acidul purificat, și una grea, săracă în acetonă, care conține majoritatea impurităților și circa 25% din acid. După formare, fazele sînt separate într-un decantor. Toată acetona și o parte din apă se separă prin distilare din faza bogată în acetonă, cu formare de acid purificat concentrat. Într-o a doua coloană de distilare are loc separarea apei de acetonă, cu reutilizarea acesteia din urmă. Faza săracă în acetonă este amonizată și uscată pentru a se forma fosfați diamonici, cu recuperarea acetonei la care pierderile din instalație sînt numai mecanice.

Cantitățile optime de acetonă și amoniac pe tona de P_2O_5 pentru a se elimina peste 90% din impuritățile existente în acidul fosforic brut sînt de 3,4 t acetonă și 0,037 t amoniac. În aceste condiții, 75% din acidul brut se regăsesc sub formă purificată, dar acidul purificat este tot de culoare închisă, datorită carbonului existent.

Ca subprodus la purificare se formează fosfat diamoniacal cu compoziția 16—44—0, în care tot P_2O_5 existent este solubil în acid citric și 80% solubil în apă. Ca și în cazul procedeului de purificare cu metanol, în procedeul de purificare cu acetonă descris, operația de distilare este faza cea mai costisitoare. Însă, în comparație cu procedeul de extracție cu metanol, extracția cu acetonă prezintă totuși unele avantaje în ceea ce privește consumurile energetice la distilare, dar prezintă și dezavantajul folosirii unui solvent mai scump.

În ceea ce privește procedeele de purificare indirectă, acestea au fost experimentate în fază-pilot atît de grupul TVA — S.U.A., cît și de compania franceză Pechiney Ugine—Kuhlman și de compania BASF din R. F. Germania. Purificarea indirectă constă din ames-

tecarea ureei (99%) cu acidul fosforic de 54% și filtratul reciclat de la o operație anterioară, într-un reactor în care se precipită fosfatul de uree pur. Soluțiile rămase sînt eliminate din masa cristalelor prin centrifugare, o parte din acestea sînt reciclate în reactor, pentru a fluidiza masa de reacție, iar restul se folosește la prepararea unor îngrășăminte în suspensie de tipul 13—24—0. Masa de cristale de fosfat de uree este pirolizată la 120°C, cu formarea unei topituri de polifosfați de amoniu și uree nedescompusă. Topitura este dizolvată în apă, iar soluția rezultată este tratată cu amoniac pentru ajustarea *p*H, cu formarea unui îngrășămînt de tip 15—28—0. Soluția de fosfat de amoniu astfel obținută este satisfăcător de limpede și conține 85% din P_2O_5 inițial introdus la purificare și numai 15% din impurități. Principalul avantaj al procedeului de purificare prin piroliza fosfatului de uree constă în faptul că acesta necesită mici cantități de energie la piroliză. Un dezavantaj al acestui procedeu constă în faptul că folosește uree ca sursă de azot pentru condensarea fosfatului.

Un procedeu de preparare a acidului fosforic din fosfatul de uree purificat prin tratarea acestuia cu acid azotic a fost, de asemenea, pus la punct în faza de laborator de grupul TVA. Un procedeu similar a fost brevetat în Franța de către compania Azote et Produits Chimiques. În ambele procedee, fosfatul de uree este tratat cu acid azotic concentrat, cu formare de nitrat de uree cristalizat și acid fosforic. Șlamul de nitrat de uree este filtrat, iar precipitatul este spălat cu acid azotic. Filtratul rezultat este acid fosforic purificat.

Cristalele de nitrat de uree sînt neutralizate cu o soluție de amoniac, cu formarea de nitrat de amoniu și uree, în care urmele de fosfați existente ca impurități nu afectează stabilitatea soluției. În proces se poate folosi acid azotic cu concentrații de la 50 la 72%, dar se preferă folosirea unei concentrații cît mai mari, pentru ca acidul fosforic să rezulte cît mai concentrat. Acidul fosforic astfel purificat este limpede, de culoare deschisă și are o concentrație de 85% P_2O_5, iar impuritățile existente nu reprezintă nici 15% din cele existente în acidul brut. Procedeul de purificare prin nitratul de uree necesită investiții mai mari și cheltuieli de exploatare mai ridicate decît procedeul de purificare prin piroliza fosfatului de uree.

În ceea ce privește procedeele de clarificare, este de menționat un procedeu de purificare a soluțiilor brune de îngrășăminte, experimentat în fază-pilot de către grupul TVA, care constă din amestecarea soluției brute de îngrășăminte, proaspăt preparate, cu amine alifatice cu catenă lungă și cu cloruri cuaternare de amoniu. Pe tona de soluție de îngrășăminte se folosește cîte 0,45 kg din fiecare din cei doi agenți de flotare menționați. În separator, din soluție se separă la partea superioară, fin dispersată, o substanță brună, care reprezintă aproximativ 15% din soluția inițială. Produsul clarificat, conținînd 85% din soluția inițială, este separat pe la baza separatorului și răcit. În acest procedeu se elimină numai impuritățile de natură organică, cele anorganice rămînînd în soluție.

Dintr-o analiză economică asupra costului comparativ al soluțiilor de îngrășăminte preparate din acid fosforic purificat cu metanol, cu acetonă și prin intermediul fosfatului de uree, rezultă că acesta din urmă este puțin mai scump decît celelalte două, toate trei situîndu-se practic la același nivel. De aceea la alegerea procedeului trebuie să se aibă în vedere alți factori, ca prețul energiei electrice, al aburului, al apei de răcire etc. Din punctul de vedere al consumurilor energetice, procedeul de purificare bazat pe piroliza fosfatului de uree prezintă cel mai redus consum. Din aceste motive, grupul TVA a ales acest procedeu pentru a-l transpune pe scară semiindustrială.

Recuperarea uraniului din rocile fosfatice în timpul fabricării acidului fosforic pe cale umedă

Problema recuperării uraniului din rocile fosfatice în cursul fabricării acidului fosforic a devenit deosebit de acută în ultimii ani, ca urmare a creșterii continue a consumului de îngrășăminte pe plan mondial. Soluționarea acestei probleme este determinată de două cauze majore: recuperarea unei importante resurse energetice și înlăturarea unor contaminanți radioactivi din îngrășăminte.

Din punct de vedere economic, problema recuperării uraniului a devenit oportună ca urmare a creșterii prețului acestui metal în ultimii ani. Prin separarea uraniului din acidul fosforic, producătorii de îngrășăminte pot realiza stocuri importante de combustibil nuclear, care poate fi valorificat ulterior în centrale atomoelectrice, și pot pune la dispoziția agriculturii îngrășăminte fosfatice necontaminate.

Pe plan mondial se estimează că la cantitatea de acid fosforic produsă există 3 000 t U_3O_8 dizolvat, iar la nivelul anului 2000, cantitatea de U_3O_8 răspîndită în acidul fosforic va atinge 8 000 t/an. Aceste cantități nu sînt de loc minore dacă se compară cu extracția de oxid de uraniu care estimată în prezent pe plan mondial de 13 000 t/an la nivelul anului 1976.

Un centru de cercetare din S.U.A. a estimat recent costul recuperării oxidului de uraniu din acidul fosforic la 33 dolari/kg, costuri care în comparație cu prețul actual al acestui oxid, de 88 dolari/kg, duc în cazul unei instalații de acid fosforic de 1 000 t/zi P_2O_5 la un venit net anual suplimentar de 7—8 mil. dolari, considerînd că la fiecare tonă P_2O_5 există în medie 450 g U_3O_8. Laboratorul național de la Oak-Ridge din S.U.A. a pus la punct un procedeu de extracție pentru recuperarea oxidului de uraniu din acid fosforic obținut pe cale umedă, sub denumirea de procedeul DEPA—TOPO sau procedeul prin stripare reductivă. Acest procedeu folosește pentru extracția oxidului de uraniu o combinație sinergistică de acid di-2-etilhexilfosforic (DEPA) și tioctilfosfinoxid (TOPO). Un alt procedeu, elaborat de același laborator sub denumirea de procedeul OPAP sau procedeul prin stripare oxidativă, folosește pentru extracție un amestec de acizi mono- și dioctil fenilfosforic.

Procedeul DEPA—TOPO a fost experimentat cu succes în instalații-pilot amplasate la mai multe instalații industriale de acid fosforic și în prezent se proiectează instalația industrială pentru valorificarea oxidului de uraniu.

Procedeul OPAP, deși nu a ajuns în această fază experimentală, prezintă totuși unele avantaje față de procedeul DEPA—TOPO, întrucît în timp ce acesta din urmă recuperează U^{6+}, primul recuperează U^{4+}. De asemenea, în procedeul OPAP randamentul de extracție este mai bun și mai economic din punctul de vedere al costului solvenților. Ca dezavantaj se menționează că în procedeul OPAP extracția uraniului din solvent este mai dificilă și că necesită un acid mai concentrat (54% în loc de 32%). În ultimă analiză ambele procedee sînt foarte asemănătoare și ele pot fi aplicate în aceleași instalații. Aceste procedee comportă două cicluri. Primul, de concentrare, implică trei faze: 1 — pretratarea, pentru prepararea acidului; 2 — extracția cu solvent și striparea uraniului pentru a-l concentra de circa 50 de ori și 3 — posttratarea acidului, pentru a împiedica reîntoarcerea extractului contaminat în instalația de acid fosforic. Cel de-al doilea ciclu, identic la ambele procedee, constă din extracție, spălare și stripare.

Prima fază din primul ciclu, și anume pretratarea, constă din eliminarea substanțelor organice și a humusului din acidul fosforic brut, care sînt solubile sau în stare coloidală și nu pot fi separate prin filtrare. O parte din aceste impurități coagulează în contact cu extractanții și formează un strat ce se colectează la interfața dintre stratul apos și cel neapos și care la un moment dat poate dezechilibra sistemul de separare. Pretratarea constă din oxidare-floculare și decantare, urmată de trecerea peste cărbune activ și calcinare.

După eliminarea substanțelor organice se reglează valența uraniului după necesități. În procedeul DEPA—TOPO, U^{4+} se oxidează la U^{6+} cu ajutorul cloratului de sodiu, sau al apei oxigenate, în timp ce în procedeul OPAP, U^{6+} este redus la U^{4+} prin adăugarea de șpan de fier. Ultima operație din faza de pretratare constă din răcirea acidului, întrucît variația de temperatură modifică sensibil precipitarea gipsului și are un efect important și asupra extracției uraniului în faza de separare. Din cercetările efectuate a rezultat că temperatura optimă a acidului este între 40 și 50°C.

Cea de-a doua fază, extracția cu solvenți, folosește la ambele procedee un acid fosforic de 32% P_2O_5, pretratat conform operațiilor descrise anterior, și solventul corespunzător procedeului ales.

În ambele procedee extracția decurge în cinci trepte. În procedeul DEPA—TOPO solventul folosit este 0,5 M DEPA și 0,125 M TOPO în petrol lampant rafinat, în timp ce în celălalt procedeu se folosește 0,3 M OPAP, de asemenea în petrol lampant.
Extractul din procedeul DEPA—TOPO este stripat în trei trepte cu acid fosforic 32% P_2O_5, conținînd fier, pentru a reduce U^{6+} la U^{4+}. Acidul folosit este obținut din circuitul de acid purificat după extracție.
În procedeul OPAP se folosește un acid fosforic cu 54% P_2O_5, conținînd clorat de sodiu, care trece U^{4+} la U^{6+}. Striparea decurge în trei trepte. Soluția bogată în uraniu intră dintr-un ciclu în altul.
Posttratarea constă în eliminarea solventului din acid înainte de reintroducerea acestuia în instalația de acid fosforic, întrucît poate degrada căptușelile cauciucate. Eliminarea solvenților se face cu ajutorul unor coloane cu umplutură și al unor instalații de flotare cu aer.
În cel de-al doilea ciclu, solventul încărcat cu uraniu este stripat cu ajutorul unei soluții de carbonat de amoniu, cu precipitarea unui tricarbonat de amoniu și uranil destul de pur, care este separat și calcinat la U_3O_8. Acesta poate fi trimis direct în instalațiile de fabricare a hexafluorurii de uraniu necesară pentru concentrare.
În ceea ce privește pericolul de incendiu din instalație, este necesar ca aceasta să fie etanșă la petrolul lampant, pericolul de lucru nedepășind cel al instalațiilor în care se manipulează fracțiunile petroliere. Ghipsul rezultat din instalația de acid fosforic este lipsit de elemente radioactive dacă este separat din faza de pretratare. Pulberile rezultate din instalațiile de calcinare a tricarbonatului de amoniu și uraniu sînt periculoase și trebuie luate măsuri corespunzătoare pentru evitarea răspîndirii acestora în atmosfera zonei de lucru.

Acid fluorhidric anhidru după procedeul Hanover

Pe linia dezvoltării bazei de materii prime pentru fabricarea acidului fluorhidric, corelată cu o utilizare cît mai eficientă a acidului fluosilicic subprodus din industria îngrășămintelor, Societatea Goulding Chemicals din Dublin, Irlanda și ISC Chemicals din Avonmonth — Anglia au pus la punct un procedeu de fabricare a HF anhidru, care în prezent se află în faza de proiectare industrială. Au fost cercetate multe variante și s-a ales cea care prezintă două avantaje principale, și anume: coroziune redusă și consum de energie minim.
Conversia acidului fluosilicic în acid fluorhidric comportă patru faze principale. Prima constă în amonizarea acidului fluosilicic cu obținerea fluorurii de amoniu și a bioxidului de siliciu, astfel:

$$H_2SiF_6 + 6\ NH_3 + 4\ H_2O = 6\ NH_4F + SiO_2 + 2\ H_2O \quad (1)$$

După separarea silicei prin filtrare, fluorura de amoniu este trecută la bifluorură prin încălzire în prezența fluorurii de potasiu. Amoniacul care se degajă se recirculă la prima fază de amonizare:

$$NH_4F + KF = KHF_2 + NH_3 \quad (2)$$

În continuare, bifluorura de potasiu se descompune cu flourura de sodiu:

$$KHF_2 + NaF = KF + NaHF_2 \quad (3)$$

și, în final, sarea de sodiu se descompune prin încălzire, astfel:

$$NaHF_2 \rightarrow NaF + H\,F \quad (4)$$

Calitatea acidului fluosilicic de la care se pornește este următoarea:
— H_2SiF_6,%, 2—25
— P_2O_5, < 1
— Alte impurități, < 1
Consumurile specifice și utilitățile pentru o tonă HF (99,9% HF) pornind de la un acid cu 0,5% P_2O_5 sînt următoarele:
— H_2SiF_6 (20%), 6,15 t
— amoniac (99,9%), 33,00 kg
— KOH, 5,00 kg
— abur (28 ata), 2,6 t
— abur (10,5 ata), 13,1 t
— energie electrică, 400 kWh
— apă de răcire (30°C), 1 140 m^3

Sistem automat pentru detectarea descompunerii îngrășămintelor NPK

Unul dintre dezavantajele principale ale îngrășămintelor complexe NPK care conțin azotat de amoniu și clorură de potasiu îl constituie autodescompunerea acestora. Anumite sortimente care conțin peste 65% azotat de amoniu sînt deosebit de periculoase, deoarece pot detona cu o mare putere distructivă. Acestea, denumite sortimente A, se produc numai atunci cînd nu există altă alternativă. Celelalte îngrășăminte care se descompun prin autoinițiere, dar nu produc explozie, intră în categoria B. Descompunerea acestora este cunoscută sub denumirea de „ardere ca țigara".
În general, trebuie luate o serie de măsuri de precauție pentru a se reduce la minimum riscul descompunerii și a se cunoaște cauzele care duc la acest fenomen.
Societatea olandeză Windmill din Vlardingen, pentru a evita repetarea unui asemenea fenomen de descompunere a îngrășămintelor depozitate în vrac, ia o serie de măsuri, și anume: excluderea substanțelor organice din compoziția îngrășămintelor care pot fi oxidate de către azotatul de amoniu și a unor elemente, ca, de exemplu, cupru, care catalizează „arderea ca țigara", reducerea acidității produsului, precum și a temperaturii de depozitare. De asemenea îngrășămintele de tipul B nu se depozitează în boxe mai mari de 700 t.
În plus, societatea amintită a pus la punct două sisteme automate de control, și anume: un echipament standard pe care îl are montat în toate instalațiile ce produc îngrășăminte de tip B. Acesta constă din mai multe termocupluri care măsoară temperatura îngrășămintelor în depozit. Orice autoîncălzire este detectată imediat.
Celălalt sistem pune în evidență cît mai repede orice descompunere posibilă, înainte ca aceasta să înceapă, prin determinarea directă în infraroșu a protoxidului de azot (N_2O). S-a ales pentru analiză acest constituent, înaintea altora, ca, de exemplu: Cl_2, HCl, NO_x, nu numai pentru că el poate fi detectat în cantitate mică, dar și pentru că nu este absorbit de îngrășăminte.
Cînd nivelul concentrației în N_2O ajunge la 10 p.p.m. în maximum 2 min se declanșează alarma.
Aparatul poate supraveghea simultan 20 boxe, o analiză necesitînd 30 s. În acest fel, intervalul dintre două măsurători succesive este de 10 min.
Dacă apare „arderea ca țigara", atunci se declanșează un sistem de stropire cu apă, proiectat special.

Aplicarea insecticidelor în cantități foarte mici

Imperial College of Science and Tehnology din Anglia studiază aplicarea insecticidelor în volum ultrascăzut (ULV). Noua tehnică, care folosește insecticidul doar cîteva minute, fiind activ împotriva anumitor insecte, este deosebit de economică și reduce la minimum posibilitatea poluării mediului înconjurător.

Un îngrășămînt nou pentru sfecla de zahăr

Societatea engleză Albright and Wilson a introdus la scară industrială un nou îngrășămînt, care se aplică toamna în cultura sfeclei de zahăr. Noul produs cu compoziția ON.6 P_2O_5· 9 K_2O· 11 Na, 7 Mg are proprietatea de a reduce pierderile de umiditate și compactizarea solului.

Procedeu de recuperare a deșeurilor agricole

Societatea norvegiană Norsk Hydro a pus la punct un procedeu de transformare a deșeurilor agricole în aditivi digestibili pentru animale, utilizînd în acest scop amoniac lichid.
Procedeele obișnuite folosesc soda caustică pentru transformarea, de exemplu, a paielor de grîu în materiale cu proprietăți nutritive.
Metoda Norsk Hydro, care poate prelucra paie de: grîu, orez, ovăz, secară, orz, prezintă o serie de avantaje, printre care cel mai important este reducerea poluării.

Îndepărtarea nitraților din apele reziduale

La sfîrșitul anului 1976, societatea engleză Foster Wheeler a livrat societății Anglian Water Authority, o instalație cu schimbători de ioni, care lucrează în contracurent, pentru reducerea conținutului mare de săruri, în special nitrați, din apa industrială și din cea potabilă. În comparație cu sistemul de schimb ionic în pat fix, noua instalație, ce lucrează continuu, prezintă avantajul că nu necesită rezervoare de mare capacitate pentru depozitarea apei contaminate.

* * *

· cooperare - dezvoltare

Societatea Uhde a obținut în Turcia două contracte, evaluate la 71 mil. DM, privind construirea de instalații pentru fabricarea îngrășămintelor. Cel mai mare dintre acestea, în valoare de circa 41 mil. D.M., privește construirea la Bandirma, Turcia a unei fabrici de acid fosforic cu o capacitate anuală de 132 000 t acid cu 54% P_2O_5. Aceasta va lucra după tehnologia societății nipone Nissan și urmează să fie gata în a doua jumătate a anului 1978. Firma Uhde răspunde de proiectare și engineering și, de asemenea, va livra o parte din utilaje. Acidul sulfuric necesar procesului se va fabrica într-o instalație de 1 500 t/zi, pe care o construiește Întreprinderea de stat poloneză Polimex.
Cel de-al doilea contract, în valoare de 30 mil. DM, are în vedere construirea pe aceeași platformă a instalațiilor de îngrășăminte complexe pentru producerea anuală a 150 000 t fosfat monoamoniacal, (MAP), 150 000 t îngrășăminte complexe NPK și 75 000 t sulfat de amoniu. MAP și NPK se vor fabrica după procedeul Stamicarbon, iar sulfatul de amoniu după metoda Uhde.

★

Air Products Ltd. va construi pentru municipalitatea orașului Copenhaga o instalație pentru distilarea aerului, cu o capacitate zilnică de 164 t oxigen, care urmează a fi amplasată la Lynetten Island. Valoarea contractului este de 2,5 mil. lire.
Oxigenul va fi utilizat la tratarea apelor reziduale, într-o instalație în curs de montaj, care urmează să intre în funcțiune în 1979 și care va costa 4,5 mil. lire.

★

Capacitatea de producție a instalației de ciclohexanonă de la Mantua, Italia, a societății Montedison, va crește de la 90 000 t la 120 000 t/an. Totodată se va finanța proiectul privind extinderea, precum și construirea instalațiilor de adiponitril și hexametilentetramină.

★

Societatea Krebs va livra la cheie în Cuba o instalație de electroliză a clorurii de sodiu, care va avea o capacitate de producție de 18 900 t/an clor și 16 800 t/an sodă caustică. Aceasta va fi amplasată la Sagua la Grande și va începe să producă la sfîrșitul anului 1978.

★

În Libia, la Abu Kammash, consorțiul vest-german Salzgitter construiește un complex chimic care are în componența sa, în prima etapă, o unitate de electroliză și o fabrică de clorură de vinil monomer. Prima va avea o capacitate anuală de 50 000 t, iar a doua de 60 000 t. Ca materie primă se va utiliza sarea, care se găsește în zona respectivă în cantitate mare. În cadrul contractului în valoare de 1,3 miliarde DM, Salzgitter a realizat pe aceeași platformă o instalație de desalinizare a apei, o centrală electrică de mare putere și rezervoare de depozitare. Complexul urmează să intre în funcțiune la sfîrșitul anului 1979.

★

Fabrica de pentasulfură de fosfor de la Knapsack — R. F. Germania, aparținînd societății Hoechst, își va mări capacitatea de producție cu 50%, ajungînd la 30 000 t/an.
Această creștere a apărut ca necesară în urma cererii din ce în ce mai mari din acest produs, utilizat la fabricarea insecticidelor și aditivilor pentru produse petroliere.

★

Societatea franceză Speichim construiește în Uniunea Sovietică pe baza unui contract în valoare de 175 mil. franci francezi o fabrică pentru producerea bis-fenolului A. Conform obligațiilor contractuale, aceasta răspunde de engineering, asistență tehnică la montaj și punere în funcțiune, precum și de livrarea unor utilaje. Unitatea, cu o capacitate anuală de 75 000 t, va lucra după tehnologia Rhône — Poulenc.

★

La sfîrșitul anului 1976, societatea Montedison a încheiat etapa de dezvoltare a fabricii de hîrtie sintetică de la Ferrara, Italia, care și-a dublat astfel producția, ajungînd la 6 000 t/an fibre poliolefinice scurte. Dezvoltarea a fost necesară ca urmare a extinderii domeniilor de utilizare a acestui produs, ca, de exemplu: tapete, saci pentru ceai, separatoare pentru baterii electrice poroase, materiale plastice laminate.

★

Societatea italiană Dravo Construttori construiește în Algeria — pe baza unui contract în valoare de 5 mil. dolari încheiat cu Snia — două instalații pentru fabricarea detergenților. Acestea vor fi amplasate în regiunea Ain Temouchent și Chelgoum El Aid. Construcția va începe la mijlocul acestui an și se va termina în 1979.

★

Societatea Bayer a aprobat începerea lucrărilor pentru etapa a doua de dezvoltare a complexului său de la Brunsbüttel, R. F. Germania.
Investițiile necesare sînt evaluate la 190 mil. D.M., din care 30 mil. pentru reducerea poluării mediului înconjurător.
Principalele instalații ce urmează a se construi sînt: una de coloranți, care va realiza peste 30 de produse, cu o capacitate de 9 000 t/an, și alta de izocianați, de 45 000 t/an.
Prima va intra în funcțiune în a doua jumătate a anului 1979, iar a doua în 1978.

★

La Szolnok — Republica Populară Ungară, a început construcția primei instalații din țară, care va produce tripolifosfat de sodiu. Investițiile se ridică la 900 mil. forinți și se vor termina în primul trimestru al anului 1979.
În prezent, necesarul de tripolifosfat de sodiu se asigură din import.

★

În India, la Baroda, se va construi o fabrică mare de uree cu o capacitate zilnică de 1 800 t, aparținînd Societății Gujarat State Fertilizer. Aceasta se realizează pe baza unui contract încheiat cu Snamprogetti, care livrează tehnologia și utilajele mai importante și răspunde de proiectare, precum și de specializarea personalului de operare.

★

În regiunea Kimura, Japonia, societatea Dow Chemical Japan construiește două noi instalații, și anume una pentru fabricarea esterilor vinilici, cu o capacitate anuală de 1 800 t, ce poate fi extinsă ulterior la 3 000 t, și alta de polioli, ce va produce 30 000 t/an. Investițiile se ridică la 40 mil. dolari.
Prima fabrică va intra în funcțiune la sfîrșitul acestui an, iar cea de a doua în 1978.

★

Societatea austriacă Vöest -Alpine construiește în Polonia, pe baza unui contract în valoare de 700 mil. schilingi, o fabrică pentru producerea pastei de celuloză după metoda sulfatică. Aceasta va avea o capacitate de 550 t/zi.
Instalația, amplasată în cadrul combinatului de la Kwidzyn, va intra în funcțiune la jumătatea anului 1978.

★

BASF montează în cadrul combinatului său de la Anvers o instalație în care

va produce anual 18 000 t derivați ai etilendiaminei, a cărei tehnologie a fost pusă la punct de curînd. Doi dintre acești produși sînt: N,N'-bis-(3-aminopropil)-etilendiamină și 3-(2-aminoetil)-aminopropilamină.
Aceste materiale le vor înlocui pe cele convenționale, ca, de exemplu, dietilentriamina și trietilentetramina.
BASF a dat în funcțiune la Ludswigshaven în 1976 o instalație de 6 000 t/an, care produce cele două poliamine menționate.

★

Occidental Research a încheiat un contract în valoare de 3,78 mil. dolari cu U. S. Energy Research and Development Administration (ERDA) pentru verificarea procedeului de obținere a combustibilului lichid pornind de la cărbune bituminos brichetat, cu obținerea datelor necesare realizării acestuia la fază industrială. Experimentările se vor face pe o instalație pilot de 3 t/zi existent la La Verne — California.
Procedeul se caracterizează prin piroliza rapidă a particulelor de cărbune, care se realizează într-un curent de gaz, în care acesta este amestecat și cu mangal.

★

În S.U.A., la Anderson Country — Texas, Societatea Alcoa International a dat în funcțiune cea mai mare instalație din lume de clorură de aluminiu anhidră, care va produce anual 90 000 t. Clorura de aluminiu cu o puritate de 99,8% se obține după un procedeu propriu, de reacție în fază topită.
O mare parte din produsul finit se va exporta în Europa.

★

Societatea franceză Constructions Metalliques de Provence a semnat un contract cu Uniunea Sovietică pentru construirea în Siberia a unei fabrici de epiclorhidrină, care va lucra după procedeul Solvay.
Proiectarea instalației, care va avea o capacitate de 30 000 t/an, se va face de către Technip.

★

La Nashua — New Hampshire, Societatea W.R.Grace a dat în funcțiune în 1976 instalația de fabricare a aminoacizilor, prevăzută a se realiza în cadrul etapei de dezvoltare a acestui combinat. Aici se va fabrica o varietate mare de asemenea produse, dar volumul cel mai mare îl ocupă acidul iminodiacetic (IDA).
Complexul de la Nashua este singurul loc din lume unde se fabrică acid iminodiacetic în cantitate mare. Acesta este un produs chimic foarte reactiv, care se utilizează la fabricarea rășinilor de chelatizare, a agenților activi de suprafață, a poliamidelor și ca sechestrant — tampon în nichelare.

★

În Olanda, la Pernis, a început să producă noua fabrică de difenilolpropan, la o capacitate anuală de 60 000 t. Aceasta a costat 100 mil. guldeni și lucrează după tehnologia Shell.
Instalații similare sînt în funcțiune la Houston — S.U.A. și la Stanlow — Anglia.
Una din materiile prime, și anume acetona, se fabrică pe aceeași platformă, iar cealaltă, fenolul, se aduce de la Stanlow.

★

Fluor Netherlands a dat în funcțiune la Gist Brocades — Olanda, o instalație de recuperare a solvenților de la fabricarea penicilinei, vitaminelor, drojdiei de bere și a altor produse alimentare. Aceasta recuperează butanolul, dimetilamina, trietilamina, precum și alți solvenți.

★

În Anglia, la Widnes, a început producția la scară industrială a unui nou erbicid utilizat pentru tratarea sfeclei de zahăr, comercializat sub denumirea de Norton. Instalația a costat 3,5 mil. lire și aparține Societății Fisons.
Sînt în curs experimentări, care se vor definitiva în următorii doi ani, privind stabilirea posibilității de utilizare a acestui produs și în cazul altor culturi.

★

În Republica Populară Chineză au intrat în producție primele două combinate de amoniac — uree, din cele opt planificate a se realiza. Fiecare are o capacitate zilnică de 1 000 t amoniac și 1 620 t uree.
Fabricile de amoniac lucrează după procedeul Kellogg, iar cele de uree după procedeul Stamicarbon.
Primul combinat este amplasat în regiunea Heilong — Kiang, iar celălalt la Liaoning.

★

În cadrul rafinăriei de la Sarpom, de lîngă Milano — Italia, firma Esso Chemica a construit o fabrică de 100 000 t/an produse alifatice și aromatice grele.
Instalația, care lucrează după tehnologia Esso, a fost proiectată și construită de Technip și a costat 12 mil. dolari. O parte din produsele finite se vor exporta în regiunea Mării Mediterane.

★

Prin intrarea în funcțiune a unei noi fabrici, producția de olefine a rafinăriei de la Tarragona, Spania va atinge o capacitate de un milion tone pe an. Investiția totală pentru această rafinărie se ridică la 13 miliarde pesetas, darea ei în funcțiune fiind prevăzută pentru ultimul trimestru al anului 1978.
De asemenea se află în curs de dezvoltare rafinăria de la Somorrostro care de la 8 milioane tone, cît prelucrează acum, urmează să ajungă la 10 milioane tone în 1978 și 12 milioane tone în anul 1980. În curs de proiectare se află și alte unități de prelucrarea țițeiului și petrochimie. Dintre acestea amintim noua fabrică de etilenă de la Huelva, cu o capacitate de producție de 475 mii tone pe an care va constitui baza unui complex petrochimic care reprezintă o investiție totală de aproximativ 60 miliarde pesetas.

★

La Nairobi în Kenia a fost dată în funcțiune o uzină construită cu contribuția întreprinderii Krika din Iugoslavia. Noua unitate industrială va produce în final 43 de sortimente de medicamente și insecticide.

★

Societățile italiene CTIP și Technimport au obținut contracte pentru dezvoltarea petrochimiei din Columbia. Printre altele, pînă acum s-a realizat un complex pentru producerea de parafine și uleiuri lubrifiante și se află în studiu extinderea rafinăriei de la Berrankabermeja și construirea unei fabrici de etilenă cu o capacitate de 100 mii tone pe an care va fi utilizată la producerea polietilenei de joasă densitate.

★

Societatea „Alcoa International" a început producția de clorură de aluminiu anhidră în cea mai mare uzină din lume cu acest profil construită în statul Texas din S.U.A. Clorura de aluminiu anhidră fabricată aici se prezintă sub formă de pulbere ușoară foarte pură (99,8%), constituită din granule fine de formă sferică ce pot fi deplasate cu ajutorul aerului comprimat. Este exportată ambalată în conteinere de oțel cu capacitatea de 540 kg.

★

Petkim Lastik Sanayii — Petlas este o nouă fabrică din Turcia pentru fabricarea anvelopelor de automobile. Ea a atins o producție de 1,2 milioane bucăți pe an anvelope de diverse dimensiuni. Capitalul acestei fabrici îl formează în proporție de 75% petrochimia națională.

★

Firma japoneză „Toyo Engineering Corp." urmează să construiască în R.D.G. o uzină petrochimică ce va fi amplasată într-un cartier al Berlinului. Costul acestei uzine se ridică la circa 350 milioane dolari.

★

Firma libiană National Oil Corporation și compania italiană Forster Hoilar au semnat un contract în valoare de 5 milioane de dinari libieni, în vederea construirii unei fabrici de uree la Marsa El-Brega, în estul Libiei. Producția va fi de 320 mii tone pe an uree. Fabrica va începe să funcționeze peste trei ani și va asigura necesarul de îngrășăminte cu azot al Libiei.

★

Între R.P. Polonă și Republica Togo a fost semnat un acord privind exploatarea în comun a rezervelor togoleze de fosfați. Polonia urmează să acorde asistență și în construirea unei fabrici de îngrășăminte fosfatice în Togo, urmînd să importe fosfați din această țară.

★

Din suma totală a investițiilor în industria prelucrătoare din Nigeria în perioada celui de al 3-lea plan de dezvoltare 1975/1976—1979/1980, peste o treime revine prelucrării țițeiului și petrochimiei. Se prevede să se construiască 2 uzine de prelucrare a țițeiului — la Uarri și Kauna — cu o producție anuală de 5 și respectiv 3,5 mil. t. Urmează, de asemenea, să se construiască alte două uzine de prelucrarea țițeiului cu o capacitate anuală de 15 mil. t. care să realizeze produse petroliere destinate exportului. În sectorul petrochimic va fi pus în funcțiune un complex industrial unde se vor produce: etilenă, polietilenă, sodă caustică și altele.

★

Compania de stat Gas Del Estado din Argentina a subscris un împrumut de 15 300 000 dolari pentru finanțarea construirii unei mari uzine de fabricare a etanului, propanului, butanului și a hidrocarburilor superioare derivate din gaze naturale. Noua uzină a fost declarată de interes național fiind prima dintr-o serie de uzine care vor face parte dintr-un mare complex petrochimic situat la Bahia Blanca.

★

Firma Alberta Gas Chemicals a primit aprobarea de la Alberta Energy Resources Conservation Board pentru a începe lucrările la etapa a doua de dezvoltare a complexului gigant de metanol, amplasat la Medicine Hat, S.U.A. Vor fi construite două noi instalații, pe lîngă celelalte două existente. Acestea vor costa 65 mil. dolari și vor produce împreună circa 550 000 m^3 metanol / an. Se pare că acestea vor fi ultimele instalații care produc metanol din gaze naturale, autorizate de AERCB. În viitor se vor aproba tehnologii numai pe bază de cărbune.

★

Uniunea Sovietică a contractat cu grupul de firme japoneze Japan Steel Works/Nichimen Company o uzină de lichefiere a gazelor în valoare de 265 milioane dolari. Uzina va fi înzestrată cu o instalație pentru separarea metanului și etanului, butanului și propanului, precum și cu instalații pentru lichefierea propanului.

★

Producția mondială de clor, sodă caustică și calcinată a fost la nivelul anului 1976 de circa 80 mil. t. față de 47 mil. t. în 1966. Creșterea cererii de sodă caustică pe plan mondial ar urma să fie de 5% față de 6% pe an pînă în anul 1980. Evoluția cererii de sodă caustică este legată de cererea de clorură de polivinil.

★

Reprezentanți ai întreprinderilor de comerț exterior Medimpex din R. P. Ungară și Medexport din U.R.S.S. au semnat un acord pentru livrări reciproce de produse farmaceutice pe perioada 1978—1980, în valoare de 150 milioane ruble. Împreună cu acordurile semnate anterior, suma respectivă se va ridica la aproape 400 milioane ruble în cei trei ani. Sînt prevăzute a fi livrate medicamente pentru calmarea durerilor, pentru boli cardiace și ale sistemului circulator, preparate pe bază de hormoni.

★

Întreprinderea de comerț exterior poloneză CIECH a încheiat cu firma BASF din R. F. Germania un acord pe 5 ani privind schimburi reciproce de produse al căror volum va spori de la circa 46 milioane dolari în 1976 la 200 milioane dolari în 1980. Firma BASF va livra produse din toate sectoarele sale de fabricație, iar întreprinderea poloneză va livra materii prime și diverse produse chimice între care sulful deține poziția cea mai importantă.

★

Întreprinderea de comerț exterior Industrieanlagenimport din R. D. Germană a încheiat cu o filială a firmei Hoechst A.G. din R. F. Germania, un contract în valoare de 232,5 milioane dolari pentru construirea la Schkopau în R.D.G. a unui combinat chimic. Noua unitate, a cărei punere în funcțiune este prevăzută pentru anul 1979, va produce anual 200 mii t clor, 200 mii t clorură de vinil și 100 mii t tone policlorură de vinil.

★

Societatea National Petrochemical Co din Iran a dat în exploatare noi capacități de producție. Astfel, la Abadan a fost mărită capacitatea uzinei de policlorură de vinil de la 20 mii t la 60 mii t anual și a început construirea unei fabrici de produși aromatici. Totodată, la Shiraz a fost dată în folosință o fabrică de îngrășăminte mixte cu o capacitate anuală de 50 mii t. Producția de îngrășăminte chimice a Iranului urmează să ajungă în 1979 la 900 mii t. Guvernul iranian a anunțat înființarea unei societăți mixte iraniano-japoneză, care va construi complexul petrochimic din Golful Persic, în valoare de circa 1,8 miliarde dolari. Complexul, cu o capacitate proiectată de 3,5 mil. t produse chimice, va fi dat în funcțiune în anul 1980. Petrochimia stă în mod deosebit în atenția guvernului iranian care a aprobat să se investească, în următorii ani, în această ramură, 10 miliarde dolari. În această perioadă vor fi puse în funcțiune mari complexe și instalații producătoare de clorură de vinil, stiren, polietilenă, polipropilenă, cauciuc sintetic, xileni etc. Potrivit declarației reprezentanților societății National Petrochemical în 1980 exporturile de produse petrochimice ale Iranului vor depăși 1 miliard dolari, adică de 3,3 ori nivelul exportului actual de astfel de produse.

▲ ▲ ▲

din țările socialiste

U.R.S.S.

În perioada 1976—1980 pentru dezvoltarea industriei chimice sovietice sînt alocate de două ori mai multe fonduri decît în cincinalul precedent. Uniunea Sovietică ocupă primul loc în lume în producția de îngrășăminte chimice care crește în actualul cincinal de 1,6 ori. Pînă în anul 1980 se prevede să se producă 143 mil. t îngrășăminte chimice. O dezvoltare susținută cunoaște și sectorul de materiale plastice și rășini sintetice. Folosirea acestora în industria și agricultura din U.R.S.S. a contribuit la economisirea în anii 1971—1975 a 1,2 milioane metale feroase și neferoase și a 4,8 mil. m^3 de material lemnos.

În noul cincinal prelucrarea primară a petrolului va crește în U.R.S.S. cu 25—30%. Ca urmare se va dezvolta petrochimia, iar în cadrul acesteia producția de cauciuc va spori de 1,4—1,6 ori iar cea de anvelope va crește cu 3—4%. Se va intensifica totodată și exploatarea gazelor naturale îndeosebi în Siberia apuseană unde acestea vor fi utilizate în proporție tot mai mare în industria chimică. Printre marile complexe petrochimice ale actualului cincinal, în construcție, se numără cele de la Tobolsk și Tomsk.

★

La Institutul de compuși macromoleculari al Academiei de științe a R.S.S. Ucrainiene s-a realizat un clei sintetic deosebit de rezistent la umezeală. Acesta conține substanțe care elimină apa și aderă imediat la metale. Noul clei este utilizat cu succes la repararea conductelor de gaze prin aplicarea de lipituri pe locul avariat.

★

La Moscova se va crea un sistem automatizat de control al purității aerului din mediul ambiant. Un asemenea sistem a fost realizat mai întîi la Leningrad. El se bazează pe un complex de laboratoare staționare amplasate în diverse sectoare ale orașului. Este deajuns ca dispecerul să formeze pe pupitrul său, un număr telefonic și imediat află datele referitoare la compoziția chimică a aerului. Aceste date sînt marcate, în fiecare jumătate de oră. Sistemul automatizat permite controlul operativ și neîntrerupt al stării atmosferei.

★

ASSOFOTO este organizația internațională a fotochimiștilor din U.R.S.S. și R.D.G. Ea cuprinde întreprinderea „SOIUZHIMFOTO" și Combinatul fotochimic „FILMFABRIK"-Wolfen" care au un ridicat potențial tehnico-științific și productiv în domeniul industriei fotochimice. Conlucrarea în acest domeniu s-a soldat în 1975 cu economii de 870 mii ruble pentru U.R.S.S. și circa 3 milioane mărci pentru R.D.G. Livrările de produse fotochimice ale organizației ASSOFOTO urmează să crească în 1980 comparativ cu 1975 de 3,2 ori din U.R.S.S. în R.D.G. și de 1,6 ori din R.D.G. în U.R.S.S.

★

În cursul actualului plan cincinal, pentru dezvoltarea Combinatului de apatită de la Kola s-au alocat 430 mil. ruble. Producția acestuia urmează să crească de la 15,3 mil. t concentrat de apatită la 18,2 mil. t. în anul 1980. În anul 1975, 20 mil. t îngrășăminte chimice din totalul de 90 mil. t produse au fost realizate pe baza concentratelor de apatită de Kola. La nivelul anului 1980, se prevede o creștere a producției de îngrășăminte la 143 mil. t fizice, din care 5 mil. t sub formă de fosfați furajeri.

Cercetările agronomice din Uniunea Sovietică efectuate în ultimii ani au dus la concluzia că este necesară utilizarea în mai mare proporție a îngrășămintelor fosfatice, proporția optimă dintre azot și fosfor de 1 : 1 urmînd a fi atinsă în perioada 1985—1990. Ca urmare a acestor cercetări, îngrășămintele fosfatice vor reprezenta 33,1% din totalul producției de îngrășăminte chimice, față de 24,1% în anul 1970.

Sporul de producție ce se va realiza în anul 1980, în comparație cu nivelul producției din 1975, respectiv 2,9 mil. t, reprezintă de fapt 1 mil. t P_2O_5.

În Uniunea Sovietică se exploatează fosforite și în alte locuri dar cel mai important zăcămînt rămîne totuși cel de la Kola. Zăcămîntul de la Karatau aprovizionează uzinele de îngrășăminte fosfatice cu un minereu cu un conținut de 28% P_2O_5.

În perspectivă, zăcămîntul de la Karatau va deveni principalul furnizor de minereuri fosfatice al Uniunii Sovietice. În actualul plan cincinal producția de minereuri fosfatice va spori de la 5,5 mil. t. în 1975 la 12,8 mil. t în 1980. În acest scop, la Combinatul de la Karatau se vor investi în cursul actualului plan cincinal un miliard de ruble.

În perspectivă se preconizează exploatarea zăcămintelor fosfatice din Iakuția, unde se prevede și realizarea unui combinat pentru fabricarea îngrășămintelor fosfatice, care va prelucra anual 60 mil. t minereuri fosfatice.

★

În ultimii zece ani producția de cauciuc sintetic a crescut în medie cu un indice anual de 12%. În Uniunea Sovietică se produce o gamă largă de cauciucuri sintetice de tip poliizoprenic, polibutadienic, butadienstirenic, butadienalfametilstirenic, cauciuc nitrilic, cauciuc cloroprenic, cauciuc etilenpropilenic și uretanic. Din toate aceste grupe, cele mai importante sînt cele pe bază de izopren și butadienă. În cursul actualului plan cincinal producția de cauciuc sintetic a Uniunii Sovietice va spori cu 40—60%, atingînd în anul 1980 peste două mil. t. Creșterea producției de cauciucuri sintetice implică o creștere corespunzătoare a producției de monomeri, situație în care se vor dezvolta complexele petrochimice existente, paralel cu construirea unor noi platforme industriale. Evoluția structurii consumului de monomeri pentru industria cauciucului sintetic în perioada 1975—1980 este prezentată în tabelul 1, în % din total consum:

Tabelul 1

	1975	1980
Butadienă	52,1	42,0
Izopren	29,1	37,1
Stiren (metilstiren)	10,9	8,7
Izobutilenă	2,0	3,6
Cloropren	4,5	5,8
Alți monomeri	1,4	2,8

Din examinarea acestor date rezultă că în continuare butadiena și izoprenul au ponderea cea mai mare în consumul total de monomeri; ponderea cea mai mare deși o are în continuare butadiena, creșterea producției în valoare absolută revine izoprenului. În producția de butadienă se vor extinde cele mai economice metode pentru extracția acesteia din fracțiunea C_4 și se vor dezvolta în continuare instalații noi pentru obținerea acesteia prin dehidrogenarea butenelor. Ponderea producției de butadienă prin dehidrogenarea butenelor și a butanului într-o singură fază va spori de la 18% din totalul producției de butadienă în anul 1975, la 36% din totalul producției de butadienă din anul 1980.

În instalațiile existente de obținere a butadienei prin dehidrogenarea butanului în două trepte, catalizatorii vor fi înlocuiți în ambele trepte, iar instalațiile vor fi completate cu echipamente pentru separarea fracțiunii C_4 și pentru purificarea butadienei. În aceste instalații se vor introduce, de asemenea, reactoare noi, realizate pe baze aerodinamice.

În prezent se desfășoară o activitate intensă de cercetare pentru perfecționarea procedeului de obținere a butadienei prin dehidrogenarea butilenei rezultată prin dimeri-

zarea etilenei. Acest procedeu va fi utilizat pentru a acoperi necesarul de butadienă din olefine.

În producția de izopren cercetările sînt în prezent axate pe îmbunătățirea tehnologiilor existente în vederea sporirii producției și a reducerii prețului de cost.

Se menționează faptul că atît în fază de laborator, cît și în instalații-pilot au fost experimentate două noi procedee pentru obținerea izoprenului, care, în comparație cu costurile realizate în instalațiile industriale la nivelul anului 1975, asigură o reducere a costurilor de 30—40%. Industrializarea acestor procedee este prevăzută la sfîrșitul actualului plan cincinal. Printre procedeele cercetate figurează codimerizarea etilenei și a propilenei, urmată de dehidrogenare, precum și sinteza izoprenului din acetilenă și acetonă.

În domeniul celorlalți monomeri, ca izobutilena, stirenul și metilstirenul, cercetările s-au axat pe reducerea costurilor și pe creșterea gradului de puritate al produselor obținute.

Pe linia proceselor de polimerizare, cercetările s-au axat pe dezvoltarea procedeelor de polimerizare în soluții, folosind drept catalizatori complecși organometalici. Procedeele de polimerizare în emulsie își vor reduce în perspectivă domeniul de utilizare.

În ceea ce privește fabricarea cauciucului nitrilic se prevede trecerea la polimerizarea la rece, ceea ce va îmbunătăți proprietățile produsului și va permite reducerea pierderilor de monomer. Ca urmare a acestor măsuri, capacitățile de producție existente vor fi mărite, găsindu-se noi consumatori pentru acest tip de cauciuc.

În ceea ce privește cauciucul poliizoprenic, cercetările sînt axate pe îmbunătățirea calității și pe reducerea cheltuielilor de polimerizare, care reprezintă 15% din costul total. Îmbunătățirea randamentelor de fabricație prin modificarea tehnologiilor actuale va permite creșterea producției de cauciuc poliizoprenic fără a se crea noi instalații. Perfecționările preconizate se axează, în principal, pe îmbunătățirea catalizatorilor, pe reducerea cantităților de solvent folosit și pe reducerea consumurilor energetice în circulația solvenților.

În ceea ce privește cauciucul polibutadienic, dinamica creșterii producției în actualul plan cincinal este redusă. Și în această fabricație se prevede folosirea unor sisteme catalitice noi care să asigure o reducere a costurilor cu menținerea calității produselor.

Cu toate că costul izobutilenei este mai mic decît cel al butadienei, butilcauciucul costă mai scump decît cauciucul polibutadienic datorită faptului că instalația este mult mai complicată și în mod inerent mai costisitoare.

Ponderea instalațiilor aferente realizării monomerului, în %, din investiția totală aferentă realizării polimerului, ponderea costului monomerului, în %, din costul total al polimerului, precum și ponderea energiei și a manoperei aferente monomerului din cele totale aferente polimerilor, pentru principalele tipuri de cauciucuri sintetice sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

	Poliizopren, %	Polibutadienă, %	Butadien-nitril-stiren, %	Cauciuc, nitrilic, %	Cauciuc butilic, %
Valoarea investiției	77	—	69	—	34
Costul monomerului	67	78	67	71	51
Consumul de energie	79	65	62	58	69
Manoperă	51	49	48	42	26
Utilități	71	64	60	51	64

În continuare sînt dați principalii indicatori economici ai cauciucului butilic în Uniunea Sovietică, în procente din costurile similare ale cauciucului polibutadienic:

— valoarea investiției, 240%.
— costul monomerului, 41%.
— costul energiei, 220%.
— costul manoperei, 370%.
— costul materialelor auxiliare, 68%.
— cheltuieli cu întreținere a utilajelor, 280 V.

La nivelul anului 1975, exporturile de cauciucuri sintetice din U.R.S.S. au atins 119 400 t majoritatea exporturilor fiind destinate țărilor socialiste. În același an, în Uniunea Sovietică s-au importat 51 400 t cauciucuri sintetice, în principal din R. D. Germană, Japonia, S.U.A. și Elveția, mici cantități fiind importate din R. F. Germania și Olanda, precum și 234 500 t cauciucuri naturale, în special din Indonezia, Malaezia și Irlanda.

R. P. Chineză

R. P. Chineză dispune în prezent de o puternică industrie petrolieră. Țițeiul se extrage din bazinele petrolifere situate la Dacin în nordul Chinei, la Takang, la Senli, în provincia Santung, la Yumen. Odată cu dezvoltarea producției de petrol brut crește și capacitatea de prelucrare a acestuia. Astfel, în cadrul dezvoltării petrochimiei în anul 1976 s-au produs aproximativ 100 sortimente noi. Cel mai mare obiectiv al industriei petrochimice chineze se construiește în prezent la Sanhai pe litoralul Mării Chinei de Est și va cuprinde zece uzine. Un alt complex petrochimic — cel de la Pekin — furnizează economiei naționale chineze o gamă largă de produse începînd cu benzină și terminînd cu cauciuc sintetic, valoarea lor fiind de opt ori mai mare decît cea a producției tuturor întreprinderilor Pekinului din anul 1949.

★

Industria chimico-farmaceutică din R. P. Chineză se dezvoltă în continuare acordîndu-se o importanță deosebită valorificării resurselor interne de plante medicinale. Astfel, a fost obținut un preparat sub formă de spray din planta jenșen, denumită și „rădăcina vieții", deosebit de eficient în tratarea unor afecțiuni ale căilor respiratorii — bronșită cronică, astm. Un alt medicament pentru tratarea bronșitei a fost realizat din plante medicinale culese în platoul Tibet și în regiunea nord-vestică a Chinei. La baza acestor medicamente se află experiențele medicinei chineze și ale străvechei farmacopei tibetane.

R. S. Cehoslovacă

În orașul cehoslovac Stonava a început construirea unei uzine cocsochimice care va fi utilată cu tehnica cea mai modernă cehoslovacă și sovietică. Instalații speciale vor capta gazele emanate și vor epura apele reziduale. Uzina va intra în funcțiune în 1981 și va oferi industriei cehoslovace 3,5 mil. t cocs.

★

R. S. Cehoslovacă a produs în anul 1976 peste 900 de mii t îngrășăminte chimice. Astfel, un hectar de suprafață agricolă din această țară a beneficiat de 233 kg îngrășăminte chimice în substanță activă. În continuare se înfăptuiește un amplu program de construcții în acest sector. Numai în Slovacia unde au intrat în funcțiune în ultimul timp mai multe întreprinderi de acest gen se află în stadii avansate de construire noi fabrici de îngrășăminte chimice. În 1980, ultimu an al cincinalului, cantitatea de îngrășăminte chimice sub-l stanță activă la hectar în R. S. Cehoslovacă urmează să ajungă la 268 kg.

R. P. Polonă

Cercetătorii de la Institutul de chimie generală din Varșovia au pus la punct în fază de laborator și au verificat într-o instalație-pilot un procedeu original de obținere a ciclohexanonei prin hidrogenarea benzenului la ciclohexan, urmată de oxidarea acestuia. Este cunoscut faptul că ciclohexanona se obține pe scară industrială fie prin hidrogenarea fenolului la ciclohexanol, urmată de dehidrogenarea ciclohexanolului la ciclohexanonă, fie prin hidrogenarea benzenului la ciclohexan, urmată de oxidarea acestuia în fază lichidă cu ajutorul aerului, obținîndu-se un amestec de ciclo

hexanol-ciclohexanonă; în ultimii ani acest ultim procedeu cîștigă tot mai mult teren, datorită avantajelor economice pe care le prezintă.

În procedeul polonez, odată cu ciclohexanona rezultă simultan și acizi dicarboxilici folositori, respectiv un amestec de acid glutaric, succinic și adipic, situație în care gradul de valorificare a benzenului este deosebit de ridicat. În vederea obținerii unei ciclohexanone cu o puritate satisfăcătoare pentru a putea fi utilizată la fabricarea caprolactamei s-au stabilit în mod judicios parametrii de saponificare a esterilor rezultați din procesele de oxidare și s-a recurs la distilarea prin antrenarea cu vapori, pentru separarea produselor de oxidare.

Hidrogenarea benzenului la ciclohexan este condusă la o presiune a benzenului de 10 at și la o temperatură de 160°C, în fază gazoasă, într-un reactor tubular. Reactorul tubular a fost pus la punct de către Institutul de chimie generală de la Tarnow. El este alcătuit dintr-un fascicul tubular și o coloană. Reactanții pătrund prin fasciculul tubular umplut cu catalizator și reacționează în proporție de minimum 99%. Apoi produsul de reacție trece prin coloană, de asemenea umplută cu catalizator. Reactorul este astfel conceput încît chiar în cazul unor rezistențe inegale ale catalizatorului din fasciculul tubular, benzenul nu se poate amesteca cu produsele de reacție. În coloană, procesul de hidrogenare decurge practic adiabatic. Hidrogenarea decurge în exces de hidrogen, presiunea acestuia fiind de 20 at. Catalizatorul folosit este nichelul pe suport de alumină. Pentru reducerea pierderilor de reactanți și evitarea oricărui pericol de explozie, injecția hidrogenului proaspăt se realizează cu ajutorul unui dispozitiv, care face ca vaporii de ciclohexan să nu intre în contact cu nici o piesă mobilă.

Oxidarea ciclohexanului în ciclohexanol decurge în fază lichidă la o presiune de 20 at și la temperatura de 150—160°C, în prezența naftenatului de cobalt drept catalizator. Hidroperoxizii conținuți în produsele de oxidare sînt selectiv descompuși cu ajutorul catalizatorului în ciclohexanol și ciclohexan. Apoi, produsele de reacție sînt supuse distilării cu ajutorul vaporilor de apă. Din prima fracțiune ce se separă se recuperează ciclohexanul, care nu a reacționat și care este reciclat.

Cea de-a doua fracțiune este un amestec de 40% ciclohexanonă și 60% ciclohexanol, precum și mici cantități de esteri și acizi, care se prezintă sub formă de ulei. Prin oxidarea acestui ulei se obține acidul adipic. Esterii existenți în amestecul de ciclohexanol și ciclohexanonă sînt saponificați cu ajutorul unei soluții de hidroxid de sodiu, în prezența unui catalizator, la temperatura de 60°C. Amestecul alcalin este distilat cu vapori de apă, pentru separarea ciclohexanolului și a ciclohexanului. Reziduurile alcaline sînt evacuate în rețeaua de canalizare a instalației.

Amestecul de ciclohexanol și ciclohexan este deshidratat prin distilare. Produsul de vîrf este supus oxidării. Ciclohexanona pură se obține prin rectificarea sub vid a amestecului. De asemenea, ciclohexanolul se obține în stare pură tot prin distilare sub vid. Reziduurile de distilare sînt oxidate în vederea obținerii acidului adipic. Ciclohexanolul pur este supus unei dehidrogenări în fază gazoasă, sub o presiune apropiată de cea atmosferică, la temperatura de 420°C, în prezența unui catalizator pe bază de fier și zinc. Amestecul obținut conținînd circa 80% ciclohexanonă și 20% ciclohexanol este separat prin distilare. Produsul de vîrf (ciclohexanul și apa) după stratificare și distilare este reintrodus în procesul de hidrogenare a benzenului. Ciclohexanolul obținut este reintrodus în instalația de rectificare și dehidrogenare.

Uleiul provenit de la oxidarea ciclohexanului împreună cu produsul de vîrf și reziduurile de distilare sînt supuse unei oxidări cu ajutorul acidului azotic de 63%, în vederea obținerii acidului adipic și a unui amestec de acizi dicarboxilici. Procesul de oxidare este condus la presiunea de 3 at și temperatura de 70°C. Oxizii de azot rezultați sînt absorbiți în apă pentru regenerarea acidului azotic, care astfel poate fi reciclat. Masa de reacție este răcită după oxidare. În timpul răcirii acidul adipic cristalizează și este separat prin centrifugare. Cristalele de acid adipic astfel separate sînt purificate, prin recristalizarea și absorbția impurităților, pe cărbune activ. Apoi, cristalele sînt uscate. Acidul adipic astfel obținut are o puritate suficientă pentru a fi folosit la fabricarea poliesterilor saturați și a celor nesaturați. Soluția rămasă de la cristalizare este rectificată sub vid. În acest mod se obțin acid azotic concentrat, care este reciclat, acid azotic diluat, care servește ca absorbant pentru oxizii de azot, precum și un amestec concentrat de acizi decarboxilici. După evaporarea și eliminarea acidului azotic, acest amestec, care conține 45% acid glutaric, 23% acid succinic, 22% acid adipic și 10% impurități, este supus unui nou proces de prelucrare. Acest amestec poate fi folosit prin esterificare cu alcooli superiori la fabricarea de plastifianți pentru policlorura de vinil sau de insectifuge prin esterificare cu butanol. Acidul succinic poate fi separat la o puritate de 96—99% și utilizat ca atare în industria de medicamente sau de coloranți.

Instalația de fabricare a ciclohexanonei cuprinde, în principal, coloane de rectificare, schimbătoare de căldură, reactoare tubulare pentru hidrogenare și dehidrogenare, toate utilajele necesare instalației fiind construite din oțel carbon, cu excepția celor destinate oxidării, la care se folosește oțelul, inoxidabil.

Consumurile specifice pentru o tonă de ciclohexanonă și 315 kg acizi decarboxilici, din care 180 kg acid adipic pur sînt următoarele: benzen, 1320 kg; hidrogen, 97%, 1125 Nm^3; acid azotic, 63%, 530 kg; catalizator de hidrogenare, 2 kg; catalizator de dehidrogenare, 0,6 kg; catalizator de descompunere peroxizi, 0,15 kg; gaz industrial, 60 Nm^3; hidroxid de sodiu, 65 kg; cărbune activ, 10 kg; energie electrică, 900 kWh; apă de răcire, 1400 m^3.

Ciclohexanona rezultată conține maximum 0,5% ciclohexanol și are un indice de aciditate exprimat prin mg KOH de maximum 0,5.

Acidul adipic rezultat are un punct de topire de 149—150°C, o umiditate relativă de maximum 1% și un conținut în cenușă de maximum 0,1%.

Amestecul de acizi dicarboxilici conține în medie 22% acid adipic, 45% acid glutaric, 23% acid succinic și 10% alți acizi dicarboxilici.

Procedeul polonez de fabricare a ciclohexanonei funcționează în sistem continuu, toate fazele de fabricație fiind automatizate și adaptate la telecomandă. O singură fază funcționează discontinuu, și anume cea de purificare a acidului adipic.

★

Catedra de tehnologia produselor alimentare de la Școala politehnică din Lodz a pus la punct un procedeu electrotermic de regenerare a cărbunelui activ pulverulent, folosit ca agent decolorant la purificarea unor soluții alimentare și nealimentare. Procedeul constă din introducerea cărbunelui activ epuizat într-un cuptor tubular orizontal, echipat cu un transportor melcat, care cuprinde trei zone, și anume:

— de uscare, cu o lungime de 3,5 m față de 12 m lungimea totală a cuptorului;

— de regenerare, cu o lungime de 6 m, în care cărbunele este încălzit la o temperatură de 500—560°C cu ajutorul unei rezistențe electrice montate pe mantaua cuptorului;

— de răcire de 2,5 m, în care cărbunele activ regenerat este răcit la temperatura de 90°C.

Cuptorul rotativ are un diametru de 300 mm, iar viteza transportorului melcat este reglabilă între 2 și 5 rot/min. Umiditatea maximă a carbonului activ supus regenerării nu trebuie să depășească 50%. Regenerarea și uscarea au loc în prezența vaporilor de apă. De aceea, după uscare, cărbunele activ regenerat are o umiditate relativă de 40—50. Cuptorul are o productivitate de 500 kg/zi cărbune activ regenerat. După o experimentare de trei ani s-a ajuns la concluzia că prin procedeul descris cărbunele recapătă capacitatea de decolorare inițială, iar structura microscopică este foarte apropiată de cea a cărbunelui activ proaspăt. Cu toate acestea, trebuie menționat faptul că rezistența mecanică a cărbunelui activ regenerat se micșorează, manifestîndu-se tendința de a deveni sfărîmicios.

La Institutul industriei cauciucului STOMIL din Varșovia a fost elaborată formula cauciucului colorat, care practic nu se îmbătrânește ci își păstrează elasticitatea într-un interval foarte mare de temperaturi: de la −30 la +30°C. Acest cauciuc este, de asemenea, rezistent la uleiuri, diluanți chimici și la intemperii. Pînă acum asemenea proprietăți le avea numai cauciucul negru în componența căruia intra cauciucul nitrilic și negrul de fum special.

★

Chimiștii de la Centrul de studiere și producere a materialelor supraconductoare din Varșovia au pus la punct formula și procedeul de fabricare a unei noi paste — din produși chimici — conducătoare de electricitate. Principalele componente ale noii paste sînt argintul și paladiul. Oferind proprietăți electromagnetice superioare altor produse, noua pastă se utilizează la executarea pistelor conducătoare de electricitate ale circuitelor hibride.

★

Rășina epoxidică EGDN, realizată în Laboratorul de polimeri de pe lîngă Academia poloneză de științe, se obține cu aparatură tip utilizată în producerea rășinilor epoxidice uzuale, gen EPIDAN. Rășina EGND este supusă durificării prin procedeele convenționale la o temperatură ridicată. Transformabilitatea sa este similară celei a rășinilor epoxidice lichide uzuale. După durificare, rășina EGDN capătă o rezistență termică cu 30—40°C superioară celei de tipul EPIDAN 5 durificată în aceleași condiții. Noua rășină are bune proprietăți dielectrice, mai ales în intervalul 155—180°C, precum și o bună rezistență chimică.

★

În cadrul Rafinăriei Plock a intrat în funcțiune o nouă instalație de cracare catalitică. Ea este automatizată, pentru supravegherea întregului proces de cracare fiind necesare doar 14 persoane.

R. P. Ungară

Industria chimică ungară a alocat în ultimile planuri cincinale 20—25% din investițiile industriei chimice pentru producția de îngrășăminte. Dacă în 1970 agricultura ungară folosea 837 mii t substanțe chimice active revenind 122 kg/ha, în 1975 s-au folosit peste 1 500 000 t, adică 224 îngrășăminte chimice substanță activă la hectar. Folosirea îngrășămintelor chimice în R. P. Ungară este la nivelul indicatorilor medii din țările Pieței comune și depășește de 8 ori nivelul mediu mondial. Au fost create capacități de producție pentru îngrășăminte cu azot, care satisfac atît cerințele interne cît și exportul. De asemenea, producția ungară de substanțe pentru protecția plantelor s-a dezvoltat satisfăcînd în prezent 44% din nevoile interne.

În cincinalul 1976—1980 sînt alocați în bugetul de stat 300 milioane forinți pentru cercetări în domeniul realizării unor produse noi de protecția plantelor insecticide, fungicide erbicide. În sectorul zootehnic din țara vecină sînt folosite, peste 90 de concentrate speciale cu biostimulatori, punîndu-se accentul pe dezvoltarea producției de nutrețuri cu un conținut mare în proteine.

R. P. Bulgaria

Cercetările efectuate de Academia de medicină din R. P. Bulgaria și specialiștii de la Întreprinderea „Farmahim" din Sofia au dus la valorificarea plantei numite „păducel" din care a fost extras preparatul original bulgăresc Cratemon. Experiențele efectuate în clinicile mai multor facultăți de medicină din Bulgaria au arătat că acest produs dă rezultate foarte bune în tratarea cazurilor cronice de anghină pectorală, dar se poate aplica și în cazurile de infarct miocardic. Medicamentul bulgăresc Cratemon nu este toxic fiind tolerat bine de organism și nu prezintă efecte negative, fiind primul preparat din „păducel" care a trecut cu succes toate probele clinice și a fost introdus în activitatea terapeutică.

* * *

brevet

ȘAMPON PENTRU SPĂLAREA VEHICULELOR ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE

Brevet R.S.R. nr. 60273

Invenția se referă la un șampon pentru spălarea vehiculelor și la un procedeu de obținere a acestuia.

Șamponul este constituit din:

— 20—40 % detergent fără săruri (de exemplu alchilarilsulfonat de sodiu) în amestec cu alcooli secundari sulfatați, în raport de 0,7—0,8;

— 2—8 % alcooli grași sulfatați cu 12—14 atomi de carbon în moleculă sau polietoxilați cu gradul de etoxilare de 4—8;

— 4—8 % monoalchilol și dialchilolamida acizilor grași de cocos, acestea fiind într-un raport de 1:1;

— 1—3 % alchilfenolpolietoxilați grupa alchil avînd 8—12 atomi de carbon, iar gradul de etoxilare este 8—12;

— 0,1—0,25 % etilendiaminotetraacetat sau gluconat de sodiu;

— 0,1—0,3 % trietanolamină;

— 0,01—0,5 % ulei de parfum;

— restul apă.

Procedeul prevede încălzirea detergentului împreună cu alcoolii grași la 60—70°C; amestecului i se adaugă apoi 0,05—0,15% inhibitor de oxidare, după care se decolorează și se dezodorizează cu 2,5—5% clor activ sub formă de hipoclorit de sodiu cu 10% clor activ, se continuă încălzirea sub agitare continuă pînă la 90—95°C, timp de 15 minute, amestecul reactant se răcește apoi la 60—65°C, se decolorează din nou cu apă oxigenată 30% și apoi se încălzește la 90—95°C timp de 30 minute, adăugîndu-se în continuare ceilalți componenți.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— șamponul permite curățirea concomitentă a murdăriei cauzată de depuneri mecanice, pete de sucuri vegetale, de insecte, de produse petroliere, de funingine;

— are un $pH = 7$, fiind deci chimic inofensiv față de suprafețele metalice;

— este ușor miscibil cu apa, dozîndu-se repede în instalații automate de spălare;

— se îndepărtează repede cu ajutorul unui jet de apă;

— spumează abundent și persistent;

— nu se separă prin depozitare.

Dosar nr. 71683
Data înregistrării: 20.07.1972
Data publicării: 25.03.1976
Int. cl.: C 11 D 1/00
C 11 D 3/00
Cl.: 23 e, 2

Autori:
Ing. Paulian Ionescu
Ing. Cecilian Flavius Petrescu
Ing. Georgeta Viorica Petrescu
Elena Băbuș
Ing. Atanasie Pogâța
Constantin Popescu

Titular:
Întreprinderea de detergenți „Dero"-Ploiești

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Un model simplu pentru coeficienţii viriali de ordinul al doilea, care include coordonate angulare. Calcule pentru hidrocarburi şi amestecurile lor. Pe baza unui model nou şi prin determinarea parametrilor de potenţial din studiul unor substanţe de referinţă (metan, etan, neopentan), se calculează coeficienţii viriali de ordinul al doilea pentru alte hidrocarburi şi amestecuri de hidrocarburi. Datele calculate diferă de acelea experimentale prin valoarea medie de 13%.

Okamoto, B. Y. şi Wood, R. H., J. Chem. Soc., Faraday I, **72**, nr. 11, noiemb. 1976, p. 2492—2497.

Spectre de vibraţie ale moleculelor adsorbite pe zeoliţi. 1. Acetilena adsorbită pe zeoliţi de tip A. S-au determinat spectrele Raman şi I.R. ale acetilenei adsorbite pe zeoliţi de tip NaA şi CaA. Spectrele au fost interpretate luînd în considerare interacţiunea adsorbit-adsorbit, atracţia cation-adsorbit şi repulsia oxid-adsorbit.

Tam, N. T., Cooney, R. P. şi Curthoys, G., J. Chem. Soc., Faraday I, **72**, nr. 11, noiemb. 1976, p. 2577—2591.

Spectre de vibraţie ale moleculelor adsorbite pe zeoliţi. 2. Acetilena şi dimetilacetilena adsorbite pe zeoliţi de tip X. Spectrele Raman ale acetilenei pe zeoliţi de tip X sînt foarte similare acelora pe zeoliţi de tip A. În cazul dimetilacetilenei, spectrele pe zeoliţi de tip X prezintă deplasări de linii marginale care depind direct de puterea de polarizare a cationului.

Tam, N. T., Cooney, R. P. şi Curthoys, G., J. Chem. Soc., Faraday I, **72**, nr. 11, noiemb. 1976, p. 2592—2597.

Spectre de vibraţie ale moleculelor adsorbite pe zeoliţi. 3. Spectre Raman ale pirazinei adsorbite pe zeoliţi de tip X. Pe zeoliţi $M^{I}X$ şi $M^{II}X$, spectrele Raman ale pirazinei prezintă deplasări de linie care depind direct de puterea de polarizare a cationului. În comparaţie cu spectrele corespunzătoare piridinei, diferenţele în spectrele Raman sînt interpretate pe baza proprietăţilor electronice ale pirazinei.

Tam, N. T. şi Cooney, R. P., J. Chem. Soc., Faraday I, **72**, nr. 11 noiemb. 1976, p. 2598—2604.

Sorbţia combinaţiilor de zinc de către mineralele argiloase. Într-un număr de studii anterioare s-a arătat că reţinerea ionilor de metale grele de către mineralele argiloase poate fi o funcţie de mai multe variabile, incluzînd *p*H-ul soluţiei şi natura chimică a combinaţiilor. În lucrarea de faţă s-a cercetat efectul schimbării *p*H-ului şi prezenţa liganzilor asupra reţinerii ionilor de zinc de către trei tipuri de minerale argiloase: caolinitul, ilitul şi montmorilonitul. În medii alcaline, suspensia de argilă acţionează ca un centru nucleic pentru hidroxi combinaţii polimerice, iar principalul rol al multor liganzi este acela de a masca procesul precipitării. Compuşii fără sarcină sau cu sarcină negativă nu prezintă fenomenul sorbţiei într-o cantitate apreciabilă. În medii acide, capacitatea de adsorbţie a argilelor pentru zinc creşte cu *p*H-ul. De un interes deosebit este afinitatea aparentă între montmorilonit şi combinaţii care conţin grupări funcţionale cu azot.

Farrah, H. şi Pickering, W. F., Aust. J. Chem., **29**, nr. 8, aug. 1976, p. 1649—1656.

Căldura de formare a unor hidraţi. Pentru a măsura căldura de formare a hidraţilor studiaţi, aceştia au fost dizolvaţi în apă concomitent cu combinaţiile corespunzătoare nehidratate, astfel încît să se obţină două soluţii de aceeaşi concentraţie. S-a măsurat diferenţa între căldurile de dizolvare respective. Măsurătorile au fost efectuate la 0°C într-un calorimetru cu gheaţă Bunsen, modificat. Rezultatele obţinute sînt o măsură a entalpiei incluse în timpul fixării unei molecule de apă în reţeaua cristalină. S-au obţinut astfel unele lămuriri asupra naturii şi mecanismului fenomenului şi s-a căutat să se explice unele anomalii. Au fost studiaţi următorii hidraţi: $LiCl \cdot H_2O$, $LiBr \cdot 2H_2O$, $CaCl_2 \cdot 2$ şi $6H_2O$, $MnCl_2 \cdot 1$ şi $2H_2O$, $CdCl_2 \cdot 5/2H_2O$, $MnSO_4 \cdot 1$ şi $4H_4O$, $MgSO_4 \cdot 1{,}4$ şi $7H_2O$, $K_2CO_3 \cdot 3/2H_2O$ şi s-a verificat căldura de hidratare a hidrazinei cu formare de $N_2H_4 \cdot H_2O$.

Phillipson, A. şi Finlay, G. R., Can. J. Chem., **54**, nr. 20, oct. 1976, p. 3163—3168.

Obţinerea unor compuşi anorganici nestoichiometrici — Studiu termodinamic. S-a cercetat din punct de vedere termodinamic procesul de obţinere a compuşilor anorganici stoichiometrici şi nestoichiometrici. A fost dedusă o ecuaţie, bazată pe variaţiile energiei libere, care permite să se prevadă dacă valorile variabilei x din compusul AM_x prezintă valori discrete sau dacă ele variază continuu în limitele unor anumite compoziţii. Variaţiile valorilor x depind în primul rînd de entalpia de formare şi de entropia compusului AM_x. Pe baza ecuaţiei arătate, se demonstrează posibilitatea formării unor compuşi nestoichiometrici în seria metalelor de tranziţie.

Mehadjiev, D., Izvest. Him. (Sofia), **9**, nr. 1, 1976, p. 109—115.

Proprietăţile de adsorbţie a cobaltftalocianinei şi a polimerilor similari. Un mare număr de compuşi organici conţinînd un atom de cobalt în moleculă prezintă un deosebit interes pentru procesele de cataliză omogenă şi eterogenă. S-au cercetat proprietăţile de adsorbţie ale următorilor compuşi organo-metalici: cobalt (II) — ftalocianină, cobalt(II)-poliftalocianină şi polimerul rezultat prin reacţia dintre tetracianoetilenă şi cobalt (II)-acetonilacetonat. S-au stabilit natura şi structura complecşilor moleculari oxigenaţi formaţi prin adsorbţie.

Andreev, A., Prahov, L., Stankova, M. şi Şopov, D., Izvest. Him. (Sofia), **9**, nr. 1, 1976, p. 92—100.

Dehidrogenarea etanolului la acetaldehidă. Studiul performanţelor unor catalizatori „comerciali" pe baza de cromiţi de Cu şi de Ni în reactor integral. În cadrul studiului cu privire la obţinerea acetaldehidei prin dehidrogenarea etanolului autorii au urmărit performanţele catalizatorilor (activitatea, selectivitatea, rezistenţa la îmbătrînire) în condiţii de lucru de interes aplicativ. Dintre cei patru catalizatori examinaţi: $CuO—Cr_2CO_3$; $CuO—BaO—Cr_2O_3$; $CuO—Cr_2O_3$; Ni pe tripoli, în care raportul dintre CuO şi Cr_2O_3 este variat, s-au dovedit eficace cei de compoziţie 42%CuO—38%Cr_2O_3 şi 38% CuO—9%BaO—38%Cr_2O_3. Randamentele obţinute sînt mai ridicate decît cele indicate în literatură, fără o semnificativă diminuare a activităţii iniţiale pe o perioadă de 150 ore. Datoria selectivităţii ridicate la circa 315°C, catalizatorii menţionaţi permit dehidrogenarea etanolului la acetaldehidă la temperaturi mai mari de 290°C, care este uzuală în industrie.

Peloso, A., Soracco, B., Busacca, G. şi Ferraiolo, G., Chim. Ind. (Milano), **58**, nr. 10, oct. 1976, p. 687—691.

INGINERIE CHIMICĂ

O metodă continuă pentru determinarea gradului de conversie. A fost pusă la punct o nouă metodă de determinare a gradului de conversie în producţia acidului sulfuric şi în alte procese, caracterizate prin variaţii termice nete. Metoda se bazează pe efectuarea unor măsurători de temperatură, folosind o serie de termocuple, incluse într-o schemă potenţiometrică automată, caracterizată prin simplitate şi precizie. Metoda propusă poate fi aplicată şi pentru cazul tehnologiilor care includ procese adiţionale de răcire sau absorbţie.

Paulik, L., Chem., Prům., **26**, nr. 11, noiemb 1976, p. 573,—574.

Bilanţul combinat de masă şi de căldură al cristalizoarelor. Pe baza bilanţurilor combinate de masă şi de căldură ale proceselor de cristalizare, au fost deduse ecuaţiile fundamentale care exprimă bilanţurile cristalizoarelor industriale, de tip discontinuu şi continuu. Aceste ecuaţii au fost aplicate pentru calculul bilanţului în cinci cazuri tipice: cristalizor cu răcire; cristalizor cu evaporare izotermă; cristalizor adiabatic cu răcire; cristalizor izoterm şi adiabatic; cristalizor-reactor cu răcire. Se dau următoarele exemple de calcul: cristalizarea prin răcire a $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$; cristalizarea prin evaporare atmosferică izotermă a NaCl; cristalizarea continuă prin evaporare

adiabatică a boraxului decahidrat; cristalizarea izotermă și adiabatică a $(NH_4)_2SO_4$; cristalizarea prin răcire în producerea azotatului de uree $(NH_2)_2CO \cdot HNO_3$.

Nývlt, J. și Kočova, H., Chem. Prům., **26**, nr. 11, noiemb. 1976 p. 567—570.

Un dispozitiv pentru studierea condensării în vid în funcție de temperatură. A fost elaborat un dispozitiv care permite efectuarea condensării în vid, în aceleași condiții de evaporare, dar la temperaturi diferite ale suportului pe care se face depunerea. În modul acesta pot fi cercetate variațiile caracteristicilor depunerilor, realizate în condiții similare, în funcție de temperatura de condensare. Cercetările efectuate pe depuneri de argint metalic au demonstrat existența unor variații structurale ale depunerilor obținute la regimuri termice variabile. Se dă schița dispozitivului de condensare la diferite temperaturi.

Dobrev, D., Izvest. Him. (Sofia), **9**, nr. 1, 1976, p. 3—5.

Probleme legate de proiectarea sistematică a instalațiilor pentru producerea etilenei. Luînd drept exemplu o instalație industrială pentru producerea etilenei, se prezintă problemele generale legate de proiectarea unor sisteme tehnologice complexe. În cazul etilenei, se insistă în special asupra aspectelor de proiectare tehnologică privind procesele de piroliză. Se dau schemele generale cuprinzînd etapele de proiectare. În concluzie se arată că aplicarea metodei propuse de proiectare sistematică, bazată pe definirea unor parametri interiori din cadrul sistemului proiectat, duce la o reducere considerabilă a duratei de realizare a proiectului.

Mizgalska, A. și Marquardt, M., Chemik **29**, nr. 9, sept. 1976, p. 287—292.

Reacția chimică în curgere laminară neizotermică. Au fost studiate reacții chimice în ipotezele că: este vorba de o curgere laminară constantă a unui lichid newtonian într-un tub cilindric vertical; temperatura de perete este constantă proprietățile fizice sînt independente de temperatură și de compoziție, dar densitatea depinde de ambii factori; presiunea depinde numai de coordonata axială; disipările viscozității și transferul relativ de energie sînt neglijabile; fluidul reacționează după o reacție de ordinul unu; constanta vitezei de reacție depinde de temperatură, în concordanță cu legea lui Arrhenius; fenomenele de transport datorită difuziunii axiale sînt neglijabile. S-a ținut seamă de convecție forțată cît și de convecție mixtă.

În cazul unei convecții forțate s-a urmărit influența difuziunii radiale asupra convecției. Deoarece în condiții izoterme, o mărire de difuziune crește convecția, în acest caz se poate ajunge la un rezultat opus, funcție de temperatura peretelui și de căldura de reacție.

În cazul unei convecții mixte se studiază situația unui fluid segregat. S-a găsit că convecția descrește cînd crește Gr_T/Re (un parametru semnificativ al convecției naturale).

Spadoni, G., Stramigioli, C. și Foraboschi, F. P., Ing. Chim. Ital., **12**, nr. 10, oct. 1976, p. 137—142.

O metodă tridimensională pentru proiectarea unui cuptor de cracare. În articol se descrie o metodă tridimensională pentru calcularea unui cuptor de cracare, care permite obținerea de prevederi detaliate cu privire la distribuirea temperaturii și a fluxului de căldură. Se prezintă o soluție cuplată de balanța de energie tridimensională pentru cuptor cu o balanță de energie monodimensională pentru masă, moment și energie pentru proces, contribuția radiativă la balanța de energie a gazelor combustibile fiind exprimată printr-o metodă de șase fluxuri. Metoda permite determinarea tuturor parametrilor importanți de proiectare, cu referire specială la fluxurile la temperaturile cele mai înalte pentru orice serie de condiții privind atît condițiile în cuptor cît și cele ale procesului.

Filla, M. și Maresca, G., Ing. Chim. Ital., **12**, nr. 10, oct. 1976, p. 143—148.

Polimerizarea în suspensie a clorurii de vinil în reactoare de mare capacitate. Sînt prezentate principalele probleme privind proiectarea unui reactor de 200 m³ (diametrul 5,5 m, înălțimea 10 m) pentru polimerizarea în suspensie a clorurii de vinil. În comparație cu reactoarele industriale folosite în mod obișnuit, cu volume de 6—40 m³, problemele de rezolvat cuprind: agitarea masei de reacție, răcirea și controlul temperaturii, curățirea reactorului, siguranța instalației și a personalului, controlul procesului prin computer. În continuare este descris procesul aplicat la Hüls: prepararea materiei prime, polimerizarea, degazarea, uscarea produsului, recuperarea monomerului. Sînt indicate avantajele reactoarelor de capacitate mare în acest caz și calitatea polimerului obținut în acest proces.

Terwiesch, B., Hydr. Proc., **55**, nr. 11, noiemb. 1976, p. 117—121.

Mărunțire. Noutăți în special la mărunțire pe cale umedă. Legat de ACHEMA 76, în articol sînt descrise noutățile și dezvoltările din domeniul mărunțirii atît în ceea ce privește mărunțirea pe cale uscată și mărunțirea la rece, cît mai ales în ceea ce privește mărunțirea pe cale umedă.

Seidl, D., Cem. Ind., **28**, nr. 11, noiemb. 1976, p. 645—652.

CHIMIE ANORGANICĂ

Prepararea și caracterizarea difluorodioxobromatului de potasiu și a tetrafluorooxobromatului. Articolul cuprinde o metodă nouă de preparare a $K[BrF_2O_2]$ și a $K[BrF_4O]$ prin reacția $K[BrO_3]$ cu $K[BrF_3]$. Modul de lucru este descris pe larg, ca și prepararea $K[BrF_6]$ din fluorură de potasiu și BrF_5. S-a cercetat din nou reacția dintre $K[BrO_3]$ și BrF_5, identificînd următorii compuși rezultați: $K[BrF_2O_2]$, $K[BrF_4O]$ și BrO_2F. Combinațiile rezultate au fost caracterizate cu ajutorul spectroscopiei Raman, ale cărei rezultate sînt discutate pe larg în articol.

Gillespie, R. J. și Spekkens, P., J. Chem., Soc. Dalton Trans. nr. 22, 1976, p. 2361—2396.

Studii spectrofotometrice de absorbție asupra chelaților pămînturilor rare cu 1-nitrozo-2-naftol, în soluție apoasă. În soluție apoasă, la tărie ionică 0,1 (KCl), s-au determinat spectrofotometric constantele de echilibru, la 25°C, pentru reacția de chelatizare: $HL + Ln^{3+} \overset{K_1}{\rightleftharpoons} LnL^{2+} + H^+$, în care HL reprezintă compusul organic. Valorile K_1 cresc în seria lantanidelor odată cu creșterea numărului atomic pînă la Sm, scad la Dy și cresc din nou, ușor, la Lu.

Petrola, R., Finn. Chem. Lett., nr. 7, 1976, p. 157—160.

Producerea pigmenților pe bază de oxizi de fier în plasmă de temperatură joasă. S-au cercetat la scară de laborator metodele de obținere a oxizilor de fier cu caracteristici de pigment prin oxidarea materiilor prime folosite într-un jet de plasmă de temperatură joasă. Lucrările s-au făcut folosind un plasmotron cu argon. S-au supus oxidării următoarele materii prime: $FeCl \cdot (3—4)H_2O$; $FeSO_4 \cdot H_2O$; Fe metalic elementar; cenuși de pirită. În funcție de modul de efectuare a procesului plasmochimic s-au obținut pigmenți cu culori variind de la galben-brun pînă la roșu-violet, avînd o suprafață specifică cuprinsă între 5 și 93 m²/g. Compoziția chimică a pigmenților (conținutul de Fe_2O_3, Fe_3O_4, respectiv Fe^{3+}/Fe^{2+}) variază în funcție de puterea plasmotronului. Un adaos de circa 5% Al_2O_3 în materiile prime inițiale ameliorează caracteristicile de pigment ale oxizilor de fier.

Videnov, N. B., Visekov, G. P. și Eremiev, L. G., Him. Ind. (Sofia), **48**, nr. 10, oct. 1976, p. 441—444.

Studiul izomeriei unui metilsiloxan ciclic, cu formula brută $Si_6O_7C_{19}H_{30}$, prin difracție de electroni în fază gazoasă. În vederea identificării izomerului, s-a studiat prin metoda difracției de electroni în fază gazoasă, structura moleculară a unui metilsiloxan cu punctul de topire 44°C, avînd formula brută $Si_6O_7C_{10}H_{30}$ și constituția T_2D_4, unde T: $CH_3SiO_{3/2}$; D: $(CH_3)_2SiO_{2/2}$. Din analiza distribuției radiale experimentale a probei de T_2D_4, din compararea cu structurile cunoscute ale moleculelor ciclice de metilsiloxani D_3 și D_4, precum și din calculele pentru modele moleculare a reieșit cu mare probabilitate că în moleculele studiate nu intervine ciclul de $(SiO)_3$ cu 6 membri, iar unghiul dintre legăturile atomilor de oxigen este de aproximativ 145°. Astfel, se pot refuza doi din cei 4 izomeri posibili. Se poate exclude de asemenea și izomerul cunoscut din

analiza structurii cristaline prin difracţia de raze X a unei alte substanţe cu constituţia T_2D_4. Rezultă prin urmare, cu un mare grad de probabilitate că proba examinată are formula D—T—D în concordanţă cu concluziile unor studii

D—T—D

anterioare prin cromatografie de gaze şi rezonanţă magnetică nucleară de ^{29}Si.

Rozsondai, B., Hargittai, I. şi Garzó, T., Mag. Kém. Folyóirat, **82**, nr. 11, noiemb. 1976, p. 515—518.

ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

Higroscopicitatea îngrăşămintelor chimice. II. Sisteme tricomponente. Se defineşte umiditatea relativă critică a sistemelor policomponente drept umiditate corespunzătoare existenţei unui număr maxim de faze solide, aflate în echilibru termodinamic. Umiditatea supracritică duce la dispariţie cel puţin a unei faze solide. În sistemele tricomponente, numărul valorilor umidităţilor critice relative este egal cu numărul punctelor eutonice. Au fost determinate umidităţile de echilibru ale următoarelor sisteme de îngrăşăminte: $KCl—CO(NH_2)_2—H_2O$ şi $K_2SO_4—(NH_4)_2SO_4—H_2O$. Pentru primul sistem, valoarea umidităţii critice relative este de 61,8%; în cazul celui de-al doilea sistem, datorită formării cristalelor mixte, valorile umidităţii relative variază continuu, între limitele corespunzătoare valorilor acesteia pentru componentele pure.

Jäger, L., Nedvěd, J., Jamber, J. şi Kozler, J., Chem. Prům. **26**, nr. 11, nov. 1976, p. 575—577.

Influenţa substanţelor superficial active asupra proprietăţilor soluţiilor din sistemul $(NH_4)_2HPO_4—CO(NH_2)_2—KCl—H_2O$. Din analize tehnico-economice rezultă că utilizarea îngrăşămintelor complexe lichide prezintă o serie de avantaje comparativ cu cea a îngrăşămintelor solide. Studiul soluţiilor din sistemul complex de îngrăşăminte lichide $(NH_4)_2HPO_4—CO(NH_2)_2—KCl—H_2O$ a arătat că prin introducerea în sistem a unor adaosuri superficial active (dietilenglicoli sau reziduuri din procesul de distilare a smoalei), în cantităţi de ordinul a 0,01%, se reduce temperatura de saturare a soluţiei de îngrăşămînt, ceea ce permite mărirea concentraţiei sărurilor din soluţie. Adaosurile de substanţe active practic nu influenţează viscozitatea, greutatea specifică şi *p*H-ul soluţiilor de îngrăşăminte.

Kîrşev, I. P. şi Mihailov, B. V., Him. Ind. (Sofia), **48**, nr. 10, oct. 1976, p. 444—446.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Prelucrarea gazelor de cocserie. Prerăcirea gazelor. Răcirea primară a gazelor de cocserie reprezintă o parte indispensabilă din toate instalaţiile de obţinere a produselor secundare, ale cocseriilor. Ea are drept scop răcirea gazului brut care provine de la bateria de cuptoare de cocs şi îndepărtarea în cea mai mare măsură a vaporilor de apă antrenate de gaz. Cea mai mare parte din capacitatea de răcire este folosită pentru condensarea vaporilor de apă şi numai o mică parte pentru răcirea gazului. Impurităţile din gaz: amoniac, hidrogen sulfurat acid cianhidric, benzen, dar în special naftalina, gudroanele şi substanţele solide, necesită concepţii de proiectare deosebite. Drept posibilităţi tehnice de răcire primare vin în considerare o prerăcire indirectă şi o prerăcire directă. Sîn descrise tipurile uzuale de instalaţii necesare pentru cele două tipuri de procedee. În final se discută avantajele şi dezavantajele diferitelor instalaţii.

Ullrich, H., Erdöl u. Kohle-Erdgas-Petrochemie, **29**, nr. 10, oct. 1976, p. 461—464.

Produse amorfe de acid silicic de sinteză. Obţinere şi caracterizare. Prin produse de acid silicic, autorul consideră acele produse obţinute atît din SiO_2 pur cît şi din acid silicic care conţine oxizi metalici. Se face o clasificare sistematică a diferitelor procedee de obţinere a acizilor silicici: produse obţinute pe cale pirogenă sau termică, produse obţinute după procedee pe cale umedă, produse de acizi silicici tratate ulterior. Sînt prezentate date fizico-chimice caracteristice pentru produsele obţinute, ca de exemplu: mărimea particulelor de aglomerate, respectiv agregate, suprafaţa specifică, volumul porilor, proprietăţile de adsorbţie, valoarea *p*H, conductibilitatea electrică, pierderea la uscare şi la calcinare, densitatea, analiza chimică. În final se discută diferenţele dintre produsele de acid silicic obţinute după diferitele procese de fabricare.
Articolul are 356 de referinţe bibliografice.

Ferch, H., Chem.-Ing.-Tech., **48**, nr. 11, noiemb. 1976, p. 922—933.

Experimentarea industrială a unor coloane pentru sinteza amoniacului umplute cu catalizatori de diferite compoziţii chimice. S-au cercetat posibilităţile de creştere a gradului de conversie în sinteza amoniacului, prin umplerea coloanelor de sinteză cu straturi suprapuse de catalizatori, de compoziţii diferite. În încercări s-au folosit următorii catalizatori: CA-1 (29,6% FeO; 3,5% Al_2O_3; 0,95% K_2O; 2,5% CaO; 0,12% MgO); CA-2(34,3%); FeO; 4,5% Al_2O_3; 0,9% K_2O; 2,1% CaO; 2,55% MgO; 1,55% K_2O_5); CA-1H (34,9% FeO; 1,7% Al_2O_3; 0,58% CaO; 0,78% MgO; 0,39% V_2O_5). Folosind gazul de sinteză industrial şi catalizatorii în straturi suprapuse, s-a realizat o creştere a gradului de conversie de peste 3%, ceea ce justifică aplicarea procedeului la scară industrială.

Dimitrov, M., Petcov, K. N., Rabina, P. D., Kuznetov, L. D., Dimitrenko, L. M. şi Mişcenko, S. S., Him. Ind Sofia), **48**, nr. 9, sept. 1976, p. 387—389.

Utilizarea aminelor pentru producerea carbonaţilor alcalini. I. Carbonatul de potasiu. În decursul ultimelor două decenii s-a reactualizat problema producerii carbonaţilor alcalini (în special a K_2CO_3) prin intermediul aminelor. Tehnologia aplicată pentru producerea K_2CO_3 este asemănătoare celei din procedeul clasic Solvay, pentru obţinerea sodei. Se pot utiliza diferite tipuri de amine. Se dau schemele tehnologice a proceselor: MDPA elaborat în SUA pentru obţinerea $KHCO_2$ şi K_2CO_3 prin intermediul izopropilaminei; a tehnologiei bazate pe utilizarea dietilaminei, în coloanele de carbonatare din industria Na_2CO_3; a procesului de obţinere a $KHCO_3$ pe bază de dietilamină, în reactoare cu cristalizare.

Wasag, T., Wasag, T. şi Poleszczuk, G., Chemik, **29**, nr. 9, sept. 1976, p. 293—297.

De la fosfat la înlocuitorul de fosfat-Sasil. În ultimul timp s-au întreprins numeroase cercetări în vederea înlocuirii fosfatului din detergenţi cu alte produse. Aceşti înlocuitori trebuie să posede aceleaşi proprietăţi de dedurizare a apei şi îndepărtare a murdăriei, fără a ataca fibrele, sau a coroda maşinile de spălat. În acelaşi timp ei nu trebuie să aibe nici un fel de acţiune toxică. Aceste condiţii sînt îndeplinite în mod satisfăcător de un aluminosilicat de sodiu sintetic, asemănător zeoliţilor naturali, obţinut în laboratoarele firmei vest-germane Henkel. Noul produs, denumit „Sasil", reţine uşor calciul şi magneziul, care determină duritatea apei, nu are nici o acţiune toxică şi poate înlocui cu succes, cel puţin parţial, fosfaţii din detergenţi.

Heins, A., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **102**, nr. 20, oct. 1976, p. 576—577

CHIMIE ORGANICĂ

Alchilarilsulfuri din interacţiunea ariltiocianaţilor şi alcoolilor în prezenţa trifenilfosfurii sau a trialchilfosfiţilor. Ariltiocianaţii reacţionează cu alcoolii primari în prezenţa trifenilfosfurii cu formare de acid cianhidric, oxitrifenilfosfura şi alchilarilsulfura corespunzătoare, după reacţia: $ArSCN + ROH + Ph_3P \rightarrow ArSR + Ph_3P = O + HCN$.
Randamentul este foarte ridicat şi cum ariltiocianaţii se obţin uşor din amine aromatice, acest mod de obţinere a sulfurilor este mai convenabil decît alte procedee.
Cu propan-2-ol randamentele în sulfură sînt mai mici, din cauza formării simultane de benzentiol şi propenă, iar dacă se utilizează alcool-tert-butilic sau alcooli secundari nu se obţine sulfura, ci numai produse care se elimină. Alcoolii în prezenţa esterilor lor cu acidul fosforos duc la rezultate

asemănătoare. Au fost determinate spectrele în infraroşu, spectrele de rezonanţă magnetică nucleară şi spectrele de masă ale combinaţiilor obţinute.

Flewers, W. T., Holt, G., Omegbai, F. şi Poulos, C. P., J. Chem. Soc., Perkin Trans., nr. 22, 1976, p. 2394—2398.

O nouă metodă de cuaternizare a aminelor şi folosirea ei în chimia amino-acizilor şi a peptidelor. Se propune o metodă nouă de cuaternizare a aminelor prin utilizarea iodurii de metil şi a carbonatului acid de potasiu în metanol. Metoda este eficace, selectivă şi de aplicabilitate generală. Reactivii menţionaţi nu reacţionează cu grupele hidroxil. Exemplele studiate includ diferiţi amino-acizi, peptide şi derivaţi ai acestora. Modul de lucru constă în evaporarea la sec a amestecului de reacţie, reziduul fiind ţinut în cloroform şi agitat mecanic timp de 30 de minute. Prin evaporarea extractului se obţin combinaţiile cuaternare de amoniu respective, libere de săruri. Grupele tritilamino — şi *p*-nitroanilina sînt complet inerte faţă de reactivii utilizaţi.

Chen, F. C. M. şi Benoiton, Nl. L., Can. J. Chem., **54**, nr. 20, oct. 1976, p. 3310—3311.

Mecanismul cuaternizării 2- şi 4-hidroximetilpiridinei cu alchilhalogenuri cu catena lungă. În cazul cuaternizării 2- şi 4-hidroximetilpiridinei cu alchilhalogenuri cu catena lungă, într-un mediu format din diferiţi solvenţi, în condiţii de lucru identice, se obţin produse de reacţie diferite, în funcţie de natura solventului folosit. Se prezintă mecanismul reacţiilor cercetate, efectuate în mediu de acetonă şi de metanol şi se discută caracteristicile structurale ale sărurilor cuaternare obţinute.

Petrova, L. P., Him. Ind. (Sofia), **48**, nr. 9, sept. 1977, p. 392—394.

Formarea xantonelor şi a benzoxantonelor din *o*-aril-oxibenzaldehide cu ajutorul halogenurilor de cupru (II). Din studiul reacţiilor halogenurilor de cupru(II) (clorura şi bromura) cu *o*-arilo-oxibenzaldehidele pentru a forma xantone, reiese că în prima fază are loc descompunerea halogenurii de cupru(II) în halogenură de cupru(I) şi un radical halogen. Acesta din urmă atacă grupă formil, rezultînd un radical acil, care este ciclizat oxidativ pentru a forma xantona corespunzătoare. În timpul reacţiei rezultă acid bromhidric, în cazul utilizării bromurii de cupru. Pe de altă parte, 2(6-metoxi-2-naftiloxi) benzaldehida suferă o bromurare nucleară concomitentă şi rezultă 4-bromo-3-metoxi-benzo(a)xanten-12-ona. Articolul cuprinde modul de preparare a unor aldehide ca: 2-(4-metilfenoxi)benzaldehida, 2-(4-metoxifenoxi)benzaldehida, 2-(4-nitrofenoxi)benzaldehida etc. . ., ca şi metoda de obţinere a xantoanelor din aldehide.

Okogun, J. I., J. Chem. Soc., Perkin Trans., nr. 21, 1976, p. 2241—2243.

Organoboranii ca agenţi de alchilare. Organoboranii pot transfera una sau mai multe grupe alchil prin două mecanisme: radicalic în lanţ şi rearanjare anionotropică. Trialchilboranii pot fi preparaţi convenabil întrebuinţînd agentul de hidroborare borandimetilsulfoxidul, de curînd descoperit (1974). Se prezintă două sinteze de alchilare cu organoborani, fiecare necesitînd o perioadă de timp de trei ore. Sînt descrise: aparatura, sinteza tri-*n*-hexilboranului, sinteza 2-decanonei şi a 3-hexilhidrochinonei.

Kabalka, G. W., Baker, Jr., J. D. şi Neal, G. W., J. Chem. Educ., **53**, nr. 9, sept. 1976, p. 549—550.

MEDICAMENTE

N-alchilarea unor barbiturice şi a altor narcotice acide. Articolul cuprinde sinteza unui număr de noi acizi N,N'-dialchilbarbiturici, ca de exemplu: etilhexobarbital, derivaţi dietilici ai secobarbitalului şi ciclobarbitalului şi alţii. Modul de lucru este dat pe scurt, cu referire la articole anterioare, pentru amănunte. În continuare articolul cuprinde modul de preparare a unor derivaţi N-alchilaţi ai cîtorva medicamente comune anticonvulsive. Se dau spectrele în infraroşu, spectrele de rezonanţă magnetică nucleară şi de masă, ca şi rezultatele analizelor de cromatografie de gaze pentru noile combinaţii obţinute. Articolul cuprinde de asemenea analiza elementară a acestor combinaţii.

Dilli, S. şi Pillai, D. N., Aust. J. Chem., **29**, nr. 8, aug. 1976, p. 1769—1782.

Relaţia între structura chimică şi bazicitate la unii compuşi ai morfolinei. S-a constatat că unele 2-fenilmorfoline, deşi analoge ale piperidinelor, care sînt analgesige, nu prezintă acest caracter, ceea ce a fost atribuit reducerii bazicităţii din cauza introducerii oxigenului în ciclul piperidinic.

Autorii au studiat influenţa diferitor substituenţi asupra valorii pK_a a unor derivaţi ai 2-fenilmorfolinei. S-a constatat că ordinea bazicităţii la 2-hidroxi (sau alcoxi)-2-fenilmorfoline N-substituite este următoarea: $N—C_6H_5 > N—C_2H_5 > N—CH_3 > N—CH_2CH_2PH > N—CH_2Ph$.

Rezultatele sînt explicate prin conformaţia specială a ciclului morfolinic precum şi prin efectul inductiv al diferiţilor substituenţi. Lipsa acţiunii analgetice ar putea fi atribuită valorilor pK_a mici ale acestor combinaţii.

Beckett, A. H. şi Kourounakis, P., Arzneim.-Forsch. (Drug, Res.), **26**, nr. 10, oct. 1976, p. 1810—1811.

Derivaţi ai tropinei cu acţiune centrală. II. Solvoliza unor metansulfonaţi de nortropina N-substituiţi. În cadrul studiului reacţiilor metansulfonatului de tropina, autorii au investigat solvoliza unor metansulfonaţi obţinuţi din diferiţi derivaţi de nortropina N-substituiţi. În articol sînt descrise opt asemenea sinteze. S-a stabilit că viteza solvolizei depinde în mare măsură de caracterul N-substituentului, în sensul că există o dependenţă între viteza reacţiilor solvolitice şi proprietăţile electronice şi sterice ale N-substituenţilor.

De asemenea au fost sintetizaţi metansulfonaţi ai unor aminoalcooli biciclici, asupra cărora au fost efectuate studii cinetice.

Schreiber, P. Kreiss, G. şi Nador, K., Azneim.-Forsch. (Drug. Res.), **18**, nr. 10, oct. 1976, p. 1797—1800.

Sinteza apovincaminatului de etil. Excelentele proprietăţi terapeutice ale vincaminei au condus la sintetizarea unor derivaţi ai acestui compus. În special cele două grupe funcţionale — grupa carboxil şi grupa metoxicarbonil — oferă posibilitatea de variate modificări. Astfel, pornind de la (+)-vincamină au fost sintetizaţi acidul vincaminic şi derivaţi ai săi, acidul apovincaminic, apovincaminol etc. În articol este descrisă mai detaliat sinteza apovincaminatului de etil, ca reprezentant pentru această clasă de combinaţii. Se arata că scindarea de apă şi esterificarea acidului vincaminic pot fi efectuate şi într-o singură etapă.

Lörincz, Cs., Szász, K. şi Kisfaludy, L., Arzneim.-Forsch. (Drug Res.), **26**, nr. 10a, 1976, p. 1907.

INDUSTRIE CHIMICĂ ORGANICĂ

Obţinerea olefinelor inferioare prin procedeul Fischer-Tropsch. În condiţiile în care preţul petrolului brut continuă să crească, etilena, propena, benzina substituită se pot obţine economic prin sinteze Fischer-Tropsch, adoptîndu-se modificări adecvate. Sînt descrise bazele teoretice ale procesului şi dezvoltarea sa iniţială, problemele care se pun în dezvoltarea unei sinteze selective, precum şi cercetările recente în acest domeniu, dintre care obţinerea unor catalizatori eficienţi concentrează cea mai mare parte a eforturilor de cercetare.

Büssemeier, B., Frohning, D. C. şi Cornils, B., Hydr. Proc., **55**, nr. 11, noiemb. 1976, p. 105—112.

Fabricarea propilenoxidului pe cale directă. Este prezentat procedeul de fabricare a propilenoxidului prin oxidarea directă a propenei cu acid peracetic (Daicel Ltd.), procedeu aplicat industrial din anul 1969. Acidul peracetic de concentraţie 30% se obţine într-o soluţie de acetat de etil, prin oxidarea acetaldehidei cu aer (la 30—50°C, 25—40 atm), urmată de distilare (sub 300—500 torr). Oxidarea propenei cu soluţia de acid peracetic are loc într-o serie de reactoare gaz-lichid, prevăzute cu serpentine de răcire şi cu talere perforate. Prin distilare se separă (şi se purifică) propilenoxidul, acetatul de etil, acidul acetic, produse uşoare, produse grele. Randamentul este de 90—92%.

Yamagishi, K., Kageyama, O. Haruki, H. şi Numa, Y. Hydr. Proc., **55**, nr. 11, noiemb. 1976, p. 102—104.

Fabricarea glicerinei întrebuinţînd acidul peracetic ca agent de oxidare. Acest nou procedeu a fost dezvoltat de către Daicel Ltd. şi este aplicat industrial din anul 1969 într-o instalaţie de 1200 t glicerină/an. Procedeul cuprinde etapele: obţinerea acidului peracetic (prin oxidarea acetaldehidei), obţinerea propilenoxidului (prin oxidarea propenei cu acid peracetic), izomerizarea propilenoxidului în alcool alilic, epoxidarea alcoolului alilic în glicidol (cu acid peracetic) şi hidroliza glicidolului în glicerină. Toate etapele sînt licenţă Daicel, mai puţin izomerizarea (Progil). Sînt descrise: sistemul de reacţie-distilare, studiile cinetice şi procedeul comercial.

Yamagishi, K. şi Kageyama, O., Hydr. Proc. **55**, nr. 11, noiemb. 1976, p. 139—144.

CHIMIE ANALITICĂ

Compararea unor metode pentru determinarea peroxizilor în 1,3 butadienă. Peroxizii polimeri se formează cu uşurinţă în butadienă în prezenţa oxigenului. Datorită micii lor solubilităţi în butadienă, ei se pot acumula creînd pericol de explozie. Pornind de la faptul că metodele pentru determinarea peroxizilor descrise în literatura de specialitate conduc la rezultate diferite, s-au studiat comparativ trei metode diferite. Rezultatele obţinute arată că metoda iodometrică, prin care butadiena se evaporă într-o atmosferă inertă din soluţie de acid acetic glacial conţinînd NaI, iar iodul pus în libertate este titrat cu tiosulfat (fără indicator), metoda — denumită aici Mair-Grauber II (1964) — conduce la cele mai bune rezultate. Celelalte două metode evaluate au fost: ASTM metoda D 1022-64 şi metoda Braithwaite-Penketh (1967).

Tenhunen, E., Finn. Chem. Lett., nr. 7, 1976, p. 167—169.

Determinarea Pb(II) şi Sn(II) prezenţi simultan, prin polarografie în curent alternativ de armonică secundară. În vederea determinării Pb(II) şi Sn(II) prezenţi simultan, s-a studiat dependenţa de *p*H a potenţialelor de semiundă ale Pb(II) şi Sn(II), precum şi comportarea acestor ioni în sistemul acid citric-amoniac la polarografierea în curent alternativ. S-a constatat că determinarea simultană a Pb(II) şi Sn(II) reuşeşte cel mai bine într-un electrolit de bază format dintr-o soluţie de citrat triamoniacal cu concentraţia de 1 mol/dm³, în intervalul de *p*H cuprins între 4 şi 7.

Dévay, J., Garai, T. şi Cinquantini, A., Magy. Kém. Folyóirat, **82**, nr. 11, nov. 1976, p. 532—536.

Studiul comparativ al unor reactivi organici pentru determinarea spectrofotometrică a beriliului în oţeluri. Se dau metodele de analiză spectrofotometrică pentru determinarea beriliului în oţeluri cu ajutorul următorilor reactivi organici: arsenaze I, arsenazo III, sulfoclorfenol, C, sulfonazo III, metilsulfonazo III, aluminonă, cromazurol S, eriocromcianina R. Se prezintă curbele de fotoabsorbţie caracteristice pentru toţi reactivii încercaţi. Dintre reactivii cercetaţi, s-au obţinut rezultate optime cu cromazurol S (pentru conţinuturi de Be > 0,01%) şi cu ericromcianina R (conţinut de Be de ordinul 0,001%).

Borisova, R., Ivanov, N. şi Stoicikova, B., Him. Ind. (Sofia), **48**, nr. 9, sept. 1977, p. 400—404.

Reacţii de culoare în studiul preparatelor cosmetice. Articolul cuprinde descrierea pe scurt a reacţiilor de culoare necesare identificării rapide a unor componenţe ale preparatelor cosmetice, cum sînt: alcoolul, cisteina şi cistina, uleiul de fusel, esterul acidului *p*-oxibenzoic, apa oxigenată, acidul benzoic, acidul salicilic, esterul acidului *p*-hidroxibenzoic, acidul sorbic, acidul adipic, etanolamina, pirogalolul etc. Modul de lucru este descris pe scurt. Pentru reacţii mai complicate se face referire la literatura respectivă. Se obţin astfel indicaţii preţioase atît în lipsa unei aparaturi moderne (eromatografe, spectrografe), cît şi ca o primă informare, care poate fi confirmată apoi prin metode moderne de o mai mare precizie.

Kunzmann, T., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **102**, nr. 20, oct. 1976, p. 584—586.

DIVERSE

Analiza statistică a ecuaţiei Hammett. Pe baza principiului din chimia organică, după care sisteme similare reacţionează în acelaşi mod, reacţiile compuşilor benzenici *meta*-şi *para*-substituiţi, au fost exprimate printr-o relaţie cantitativă, aşa numita ecuaţie Hammett, care poate fi formulată astfel: $y_{ik} = \varphi_k + \rho_k\sigma_i + e_{ik}$. Pe baza calculelor a 974 date şi a 63 serii de reacţii de tipul σ_e, σ şi σ^- din literatură, autorii propun o scală σ_e unificată pentru 55 de grupe fenil minosubstituite şi 7 grupe disubstituite. În articol este discutată pe larg validitatea acestei scale σ_e pe baza unor exemple alese dintre reacţiile cu precizie ridicată şi cu mai mulţi substituenţi. Tabelul cuprinde circa 20 de reacţii din fiecare grupă σ_e, σ şi σ^-.

Sjöström, M. şi Wold, S., Chemica Scripta, **9**, nr. 5, 1976, p. 200—210.

Recuperarea ionilor Hg^{II} din soluţii apoase diluate cu ajutorul unor răşini solubile în apa de tip polioxamidă. Mercurul existent în ape naturale sub diverse forme (metal, combinaţii organice sau organometalice) suferă cu timpul un proces de transformare cu formare de compuşi alchilmercurici foarte toxici. Ca urmare s-a ridicat problema de a înlătura aceşti compuşi din apele naturale, ei fiind totodată valoroşi pentru agricultură, industria clorosodică etc. În articol sînt indicate metodele folosite actualmente pentru recuperarea mercurului, metode care însă nu au rezolvat totalmente problema.

Autorul articolului propune folosirea unei răşini de tip poliamidic obţinută prin policondensarea trietilentetraminei cu esterul dietilic al acidului oxalic, raportul molar cel mai favorabil între componente fiind 1:3, iar temperatura de circa 300°C. Produsul, care este solubil în apă, poate precipita selectiv ionii de mercur-II din soluţii apoase diluate, concentraţia minimă fiind 40 p.p.m. Răşina poate fi recuperată din precipitat şi reutilizată.

Cercetările sînt în curs în vederea îmbunătăţirii metodei.

Rinaldi, G., Chim. Ind. (Milano), **58**, nr. 10, oct. 1976, p. 692—696.

Reducerea costurilor în instalaţii de piroliză. Instalaţiile de piroliză fiind mari consumatori de energie, reducerea consumurilor de energie în aceste instalaţii constituie o sursă importantă de micşorare a costului de fabricaţie. Autorii utilizează drept criteriu pentru evaluarea energiei unui flux nu entalpia, dar maximul de putere care se poate obţine într-un motor Carnot funcţionînd continuu şi asigurîndu-şi necesarul de căldură din fluxul respectiv. Aceasta permite o mai exactă detecţie a pierderilor de energie. Se analizează secţia de compresie şi secţia de separare şi se propun soluţii pentru reducerea consumului energetic.

Fuge, C. şi Sohns, D., Hydr. Proc,. **55**, nr. 11, noiemb. 1976, p. 165—170.

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, Bucureşti, Sectorul VII

Editor şi Administrator: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40. BNR S.R., filiala sectorului 1: abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din ţară; preţul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Departamentul export—import presă, P.O.Box 136—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/7856/1976.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 4 4304

THE ROMANIAN CHEMICAL FERTILIZER INDUSTRY

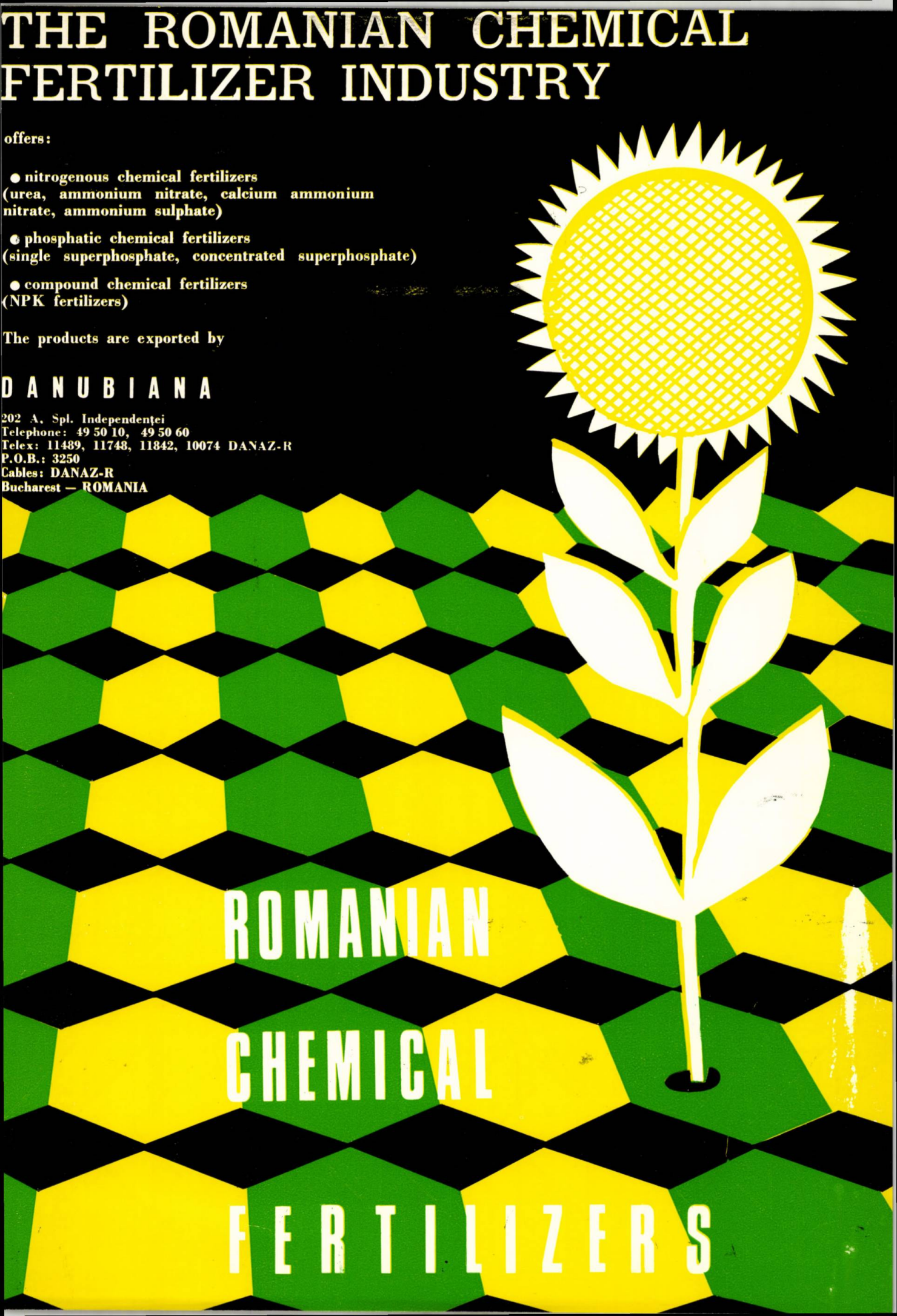
offers:

- nitrogenous chemical fertilizers (urea, ammonium nitrate, calcium ammonium nitrate, ammonium sulphate)
- phosphatic chemical fertilizers (single superphosphate, concentrated superphosphate)
- compound chemical fertilizers (NPK fertilizers)

The products are exported by

DANUBIANA

202 A, Spl. Independenței
Telephone: 49 50 10, 49 50 60
Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ-R
P.O.B.: 3250
Cables: DANAZ-R
Bucharest — ROMANIA



ROMANIAN MEDICINAL DRUGS

PHARMACEUTICAL SUBSTANCES

ALKALOIDS FROM BELLADONA, ANALGESICS, ANTIPYRETICS, ANTIRHEUMATICS, ANAESTHETICS, ANTI-ATHEROGENIC SUBSTANCES, FERMENTATION ANTIBIOTICS, SEMI-SYNTHESIS ANTIBIOTICS

ANTIDIABETIC SUBSTANCES, DIGITALIC GLYCOSIDES, BACTERIOSTATIC SULPHAMIDES, DIURETIC SULPHAMIDES

TRANQUILLIZERS, TUBERCULOSTATICS, VITAMINS

PHARMACEUTICAL SPECIALITIES

ANTIBIOTICS, SULPHAMIDES, TUBERCULOSTATICS, FUNGICIDES, ANTITRICOMONAL DRUGS, ANTIDIABETIC DRUGS, ANTEHYPOPHYSAL AND THYROIDAL HORMONES

ENZYMES, VITAMINS, HYPOCHOLESTEROLEMIA-INDUCING DRUGS, ANOREXIC DRUGS, ANTI-ALLERGIC AND CALCIUM THERAPY, TONICS, TROPHICS, RECONSTITUENTS, ANTI-PARKINSON DRUGS, TRANQUILLIZERS, ANALGESICS, ANTIPYRETICS, ANTIRHEUMATICS

PARASYMPATHICOLYTICS-SPASMOLYTICS, LOCAL ANAESTHETICS, ANTI-TUSSIVE DRUGS, CARDIOTONICS, ANTI-ANAEMIC DRUGS

ANTICOAGULANTS, DIURETICS, DIGESTIVE ENZYMES, INTESTINAL ANTISEPTICS, CHOLERETICS

ORIGINAL ROMANIAN DRUGS

GEROVITAL H ®, ASLAVITAL ®, ETO ®, FOLCISTEINA U ®, GASTROFIBRAN ®, PELOX ®, MICROTABLETS FOR ANTIBIOGRAMS, STREVITAI

Exporter

CHIMIMPORTEXPORT

10, Republicii Byd; Telephone: 160636; Telex: 011184, 011185

P.O.B.: 525; Cables: CHIMIMPORTEXPORT ◇ Bucharest — ROMANIA

IT IS A PARTNER THAT ASSERTS ITSELF ALL OVER THE WORLD

The quality of the goods and the prompt deliveries are the main characteristics of the export programme that covers a great range of products:

CHEMICAL FERTILIZERS: urea, ammonium nitrate, calcium ammonium nitrate, complex fertilizers, diammonium phosphate, superphosphate

TYRES: radial, radial steel and conventional tyres as well as inner tubes for passenger cars, trucks, tractors, industrial and agricultural vehicles

TECHNICAL RUBBER ITEMS: reclaimed rubber, V-belts, conveyor belts, high and low pressure tubes and hoses, accumulator hard rubber cases, rubber profiled and pressed, gaskets, car carpets

PROCESSED PLASTIC ITEMS:

PVC— granulates, films, sheetings, floorings, pipes, tubes, profiles, simple and corrugated plates

Polyethylene — blown films, sacks and bags

Polystyrene — thermoformed products

Injection moulded and blown articles — for industry and consumer goods (barrels, cans, baskets, technical parts)

CHEMICAL FIBERS AND YARNS: polyamid, polyester, cellulose fibers and yarns; polyacryl and polypropylen fibers

OTHER CHEMICAL ITEMS: sodium nitrate, sodium nitrite, ammonium bicarbonate, butanol, methanol, methyl acetate, butyl acetate, adipic acid, caprolactam, cyanuril chloride.

D A N U B I A N A
ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE
202 A, Splaiul Independenței • BUCHAREST—ROMANIA
Telephone: 49 50 10, 49 50 60 • Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ—R • P.O.B.: 3250

CELE MAI BUNE MEDII FILTRANTE ȘI CROMATOGRAFICE DE LABORATOR

Whatman Ltd. poate satisface toate solicitările dvs. în domeniul materialelor pentru filtrare, al coloanelor și mediilor cromatografice. Produsele firmei Whatman Ltd. sînt renumite pe plan mondial pentru calitatea lor superioară și deplina compatibilitate cu normele tehnice.

- FILTRE CANTITATIVE ȘI CALITATIVE
- HÎRTIE DE FILTRU PENTRU ANALIZE ÎN FABRICILE DE ZAHĂR
- FILTRE DIN MICROFIBRE DE STICLĂ
- HÎRTIE PENTRU SEPARĂRI DE FAZE
- HÎRTIE ȘI COLOANE CROMATOGRAFICE
- NOI TIPURI DE CELULOZE SCHIMBĂTOARE DE IONI
- COLOANE SI MEDII HPLC

Dacă doriți să îmbunătățiți dotarea laboratoarelor dvs. nu ezitați să comandați produsele Whatman.
La cerere, firma Whatman Ltd. vă poate pune la dispoziție cataloage complete.

Whatman

Springfield Mill, Maidstone, Kent, England
Telex: 96113 Telephone: (0622) 61681

romanian chemical industry at Brno '77

ROMANIAN CHEMICAL INDUSTRY is present at the *International Trade Fair for Consumer Goods Brno-Czechoslovakia*, May 4-11 1977, by its Specialized Foreign Trade Companies:

CHIMIMPORTEXPORT — Exporter of cosmetics, perfumery products, detergents, soaps

DANUBIANA — Exporter of plastics mouldings, synthetic fibres and yarns

We should be very honoured to welcome you at the Pavilion F where we could have detailed talks about trade relations between your representatives and the Specialized Foreign Trade Companies of the Chemical Industry of Romania

ROMANIA

is present at
the Cyprus International (State) Fair
by its specialized foreign trade companies:

CHIMIMPORTEXPORT

exporter of basic chemical products, medicinal drugs, pharmaceuticals, reagents, synthetic resins, dyestuffs, paints, varnishes, inks, cosmetics, detergents, soaps

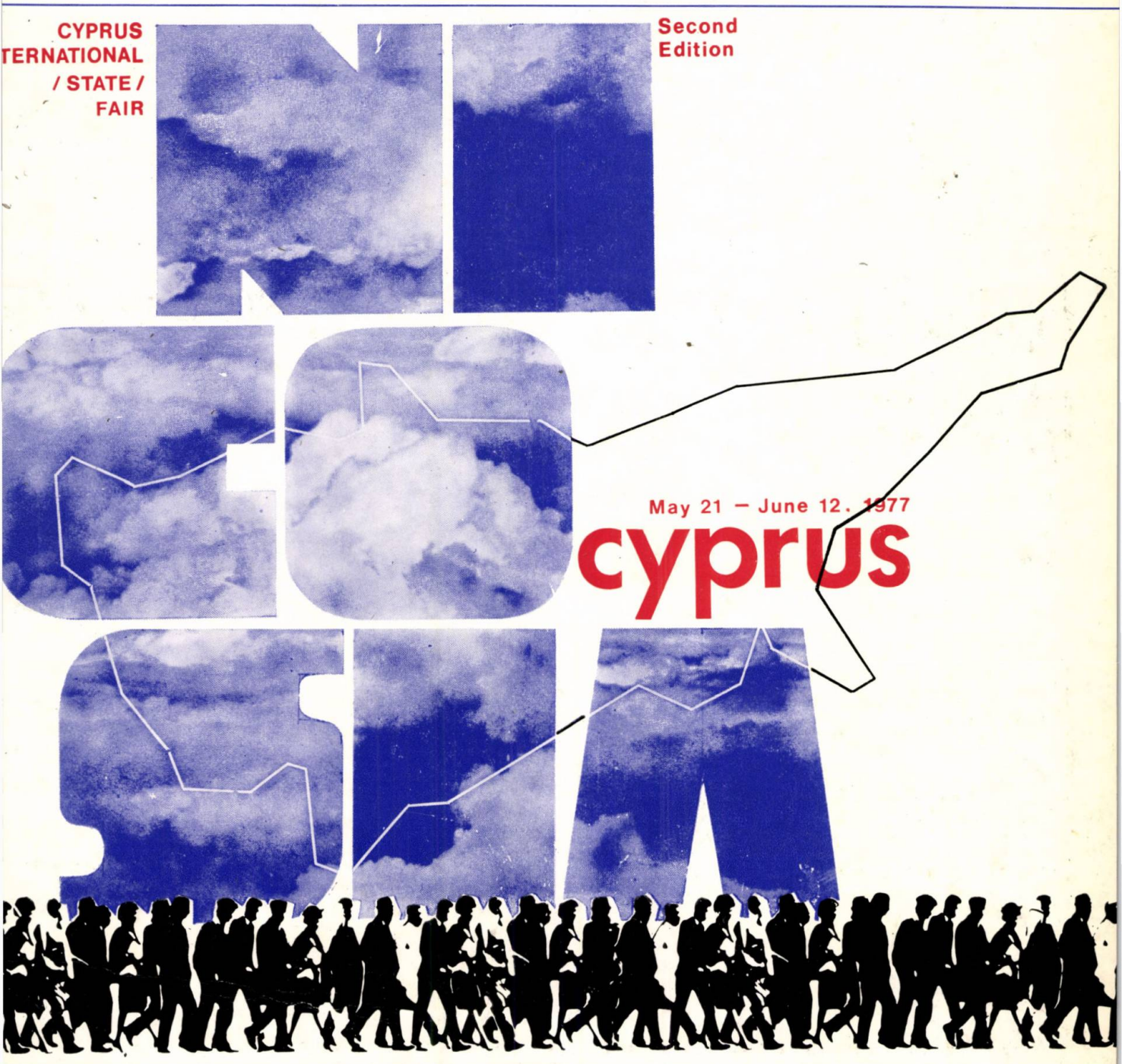
DANUBIANA

exporter of chemical fertilizers, tyres, technical rubber items, plastics mouldings, synthetic fibres and yarns

PETROLEXPORT

exporter of petroleum products

We should be very honoured to welcome you at the Hall No. 1 where we could have detailed talks about trade relations between your representatives and the specialized foreign trade companies of the Chemical Industry of Romania.



THE ROMANIAN COSMETICS INDUSTRY

1977 JUN 28

✳

produces by
the enterprises

MIRAJ · Bucharest

FARMEC · Cluj-Napoca

NIVEA · Brașov

a large assortment of

✳

ORIGINAL COSMETICS

GEROVITAL H_3
PELL*AMAR
PELOX

· eye and face creams
tonic lotions
· hydrating creams and
emulsions for complexion
· hair lotions
shampoos
· bath foamings

✳

OTHER COSMETIC PRODUCTS

lotions and emulsions · face and hand creams
powders · make-up products · shampoos
hair colours · deodorizers
dental pastes · shaving creams

PERFUMERY PRODUCTS

· Cologne wate
· toilet wate
· perfume

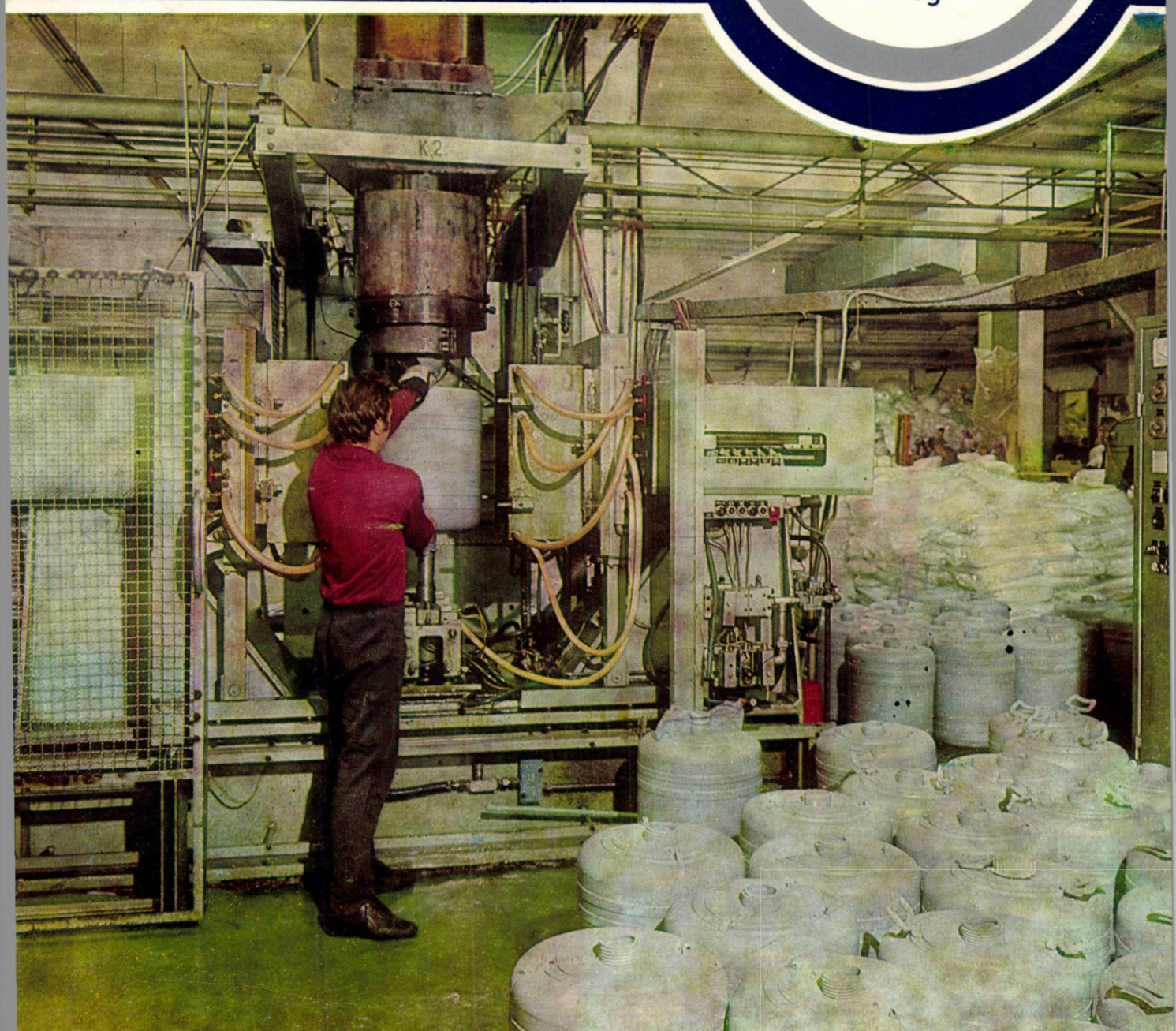
Exporter : CHIMIMPORTEXPORT — 10, Republicii Bvd.; P. O. B. : 525; Telex : 011184 and 011185; Telephone :
Cables : CHIMIMPORTEXPORT ◇ Bucharest — ROMANIA

E 1996

revista de chimie

- chimie
- inginerie chimică
- utilaj chimic

mai 1977
5
vol. 28 • pag. 409–508



★ INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE ★ BUCUREȘTI – ROMÂNIA ★

exporter

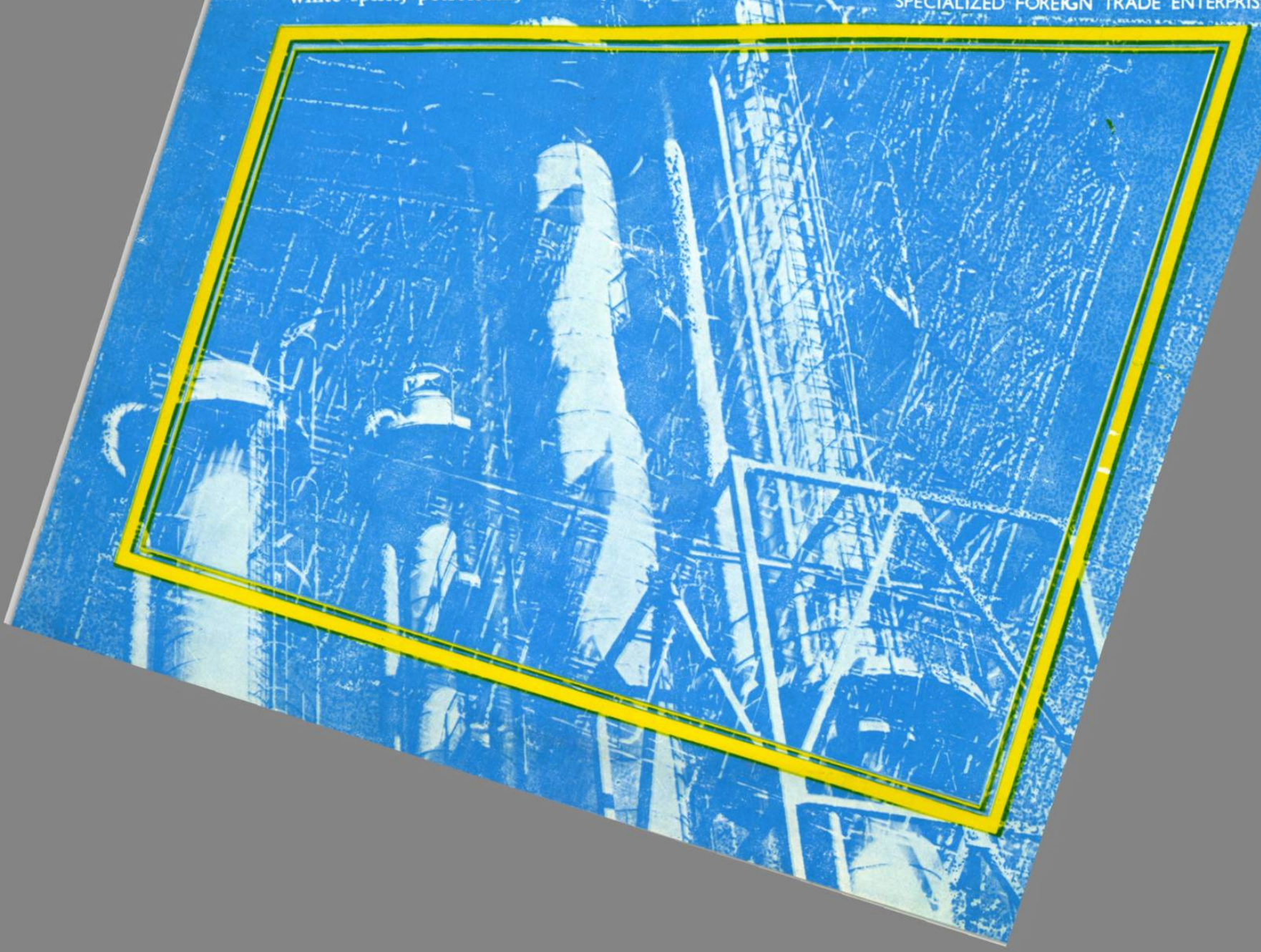
139 Calea Plevnei. Telephone: 49 23 32, Telex: 11519 PETEX-R, Cables: PETROLEXPORT BUCHAREST—ROMANIA

PETROL EXPORT

petroleum bitumen, petroleum coke, toluene, xylene, ortho-xylene, para-xylene.

benzines, gas-oils, mazout, mineral oils, paraffin; technic, cosmetic and pharmaceutic vaseline; white-spirit, petroleum,

SPECIALIZED FOREIGN TRADE ENTERPRISE



ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

mai 1977
5
vol. 28 • pag. 409–508

* * *

Vizita tovarăşului Nicolae Ceauşescu la expoziţia consacrată realizărilor obţinute în domeniul cercetării ştiinţifice, ingineriei tehnologice şi progresului tehnic 413

* * *

Congresul consiliilor de conducere ale unităţilor agricole socialiste, al întregii ţărănimi 415

Cuvîntul tovarăşului Mihail Florescu, ministrul industriei chimice 416

GH. IVĂNUŞ, GR. POP şi GH. DAMIAN
Piroliza catalitică a hidrocarburilor. I 419

S. H. DOSS
Inelul sultamic. Structură şi nomenclatură 425

A. SZABO
Mecanismul oxidării alcoolului metilic la aldehidă formică în prezenţa catalizatorilor $MoO_3-Fe_2O_3$ 429

I. UDREA şi E. NICULESCU
Conversia monoxidului de carbon cu vapori de apă. Cinetica reacţiei pe catalizatori de Fe_2O_3-Cr_2O_3 434

N. DUŞOIU
Model dielectric pentru sisteme adsorbantporos-adsorbat cu simetrie cilindrică 438

M. VLĂDULESCU, T. VELEA, T. SEGĂRCEANU, A. CORNEA şi D. MARINEAC
Influenţa unor ioni metalici la electrodepunerea cadmiului din soluţii sulfurice 443

C. CALISTRU, I. SIMINICEANU şi C. PETRILĂ
Modelarea procesului de sinteză a amoniacului. I. Analiza procesului pe calculator pe baza modelului matematic la echilibru 447

V. GHEORGHIU
Algoritm şi program de calcul pentru identificarea proceselor liniare, lente cu şi fără timp mort, folosind metoda suprafeţelor 454

S. SÂRBU şi C. BOCĂNECI
Programator de tip S.U. cu utilizări în cercetarea ştiinţifică 459

ŞT. IVĂŞCANU, E. LUDOŞAN şi C. CIMPOERU
Comportarea unor inhibitori de coroziune şi de depuneri în ape de răcire 463

E. JERCAN, C. MUŞAT şi M. MAINERICI
Determinarea spectrofotometrică a ceriului cu verde de metil 470

GH. ZUCHI şi F. CHIRALEU
Studiul spectral RMN al unor esteri aminoalchilfosfonici derivaţi de la aldehida salicilică şi *p*-dimetilaminobenzaldehida. VI 472

D. TOLAN, G. KALMUŢKI şi M. TOLAN
Determinarea biocidului 1,3,5-trietilhexahidrotriazina din atmosferă 475

N. CIOCAN şi G. E. BAIULESCU
Determinarea potenţiometrică a substanţelor tensioactive anionice din pesticide 477

SCURTE COMUNICĂRI

O. IORDACHE
Distribuţia spaţială a particulelor unei dispersii 483

R. VÎLCU şi B. COMAN
Determinarea capacităţii calorice a 1,2,4-trimetil-5-izopropil benzenului în fază de vapori 484

C. PĂTROESCU şi M. DUICAN
Metoda microcromatografică pentru determinarea semicantitativă a Ni din aliaje 485

GR. POPA şi N. DUMITRESCU
Studiul spectrofotometric al sistemelor ternare Me^{2+}–1,10-fenantrolină – floxină. II. ($Me^{2+} = Zn^{2+}$, Co^{2+}, Ni^{2+}) 486

● Perfecţionare profesională: Uscarea pneumatică a solidelor granulare 488 ● Noutăţi pe meridiane 494 ● Documentare 500 ● Recenzii 433, 469, 474 ● Brevete 418, 424, 476

COPERTA: Intreprinderea de prelucrare mase plastice—Iaşi. Aspect interior

CONTENTS

* * *

The Visit paid by Comrade Nicolae Ceauşescu to the Exhibition devoted to the Achievements obtained in the Field of Scientific Research, Technological Engineering and Technical Progress 413

* * *

The Congress of the Leading Councils of the Socialist Agricultural Units, of all Peasanty 415

Speech by Comrade Mihail Florescu, Minister of Chemical Industry 416

GH. IVĂNUŞ, GR. POP, GH. DAMIAN

The Catalytıcal Pyrolysis of Hydrocarbons. I 419

S. H. DOSS

The Sultamic Ring. Structure and Nomenclature 425

A. SZABO

The Oxidation Mechanism of Methylic Alcohol to Formaldehyde in the Presence of the $MoO_3-Fe_2O_3$ 429

I. UDREA, E. NICULESCU

The Conversion of the Carbon Mono-oxide with Steam. The Reaction Kinetics on $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ Catalysts 434

N. DUŞOIU

A Dielectrıc Model for Porous Adsorbent-Adsorbent Systems with Cylindrical Symmetry 438

M. VLĂDULESCU, T. VELEA, T. SEGĂRCEANU, A. CORNEA, D. MARINEA

The Influence of Some Metallic Ions in the Electrodepositing of Cadmium in Sulphuric Solutions 443

C. CALISTRU, I. SIMINICEANU, C. PETRILĂ

The Modelling of the Ammonia Synthesis Process. I. The Analysıs of the Process on a Computer on the Basis of the Mathematical Model at Equilibrıum 447

V. GHEORGHIU

Linear and Linear Time Delay Processes Identification. Algorithm and Calculus Program based on the Surface Method 454

S. SÎRBU, C. BOCĂNECI

A Programmator of the S.U. Type with Uses in Scientific Research 449

ŞT. IVĂŞCANU, E. LUDOŞAN, C. CIMPOERU

The Behaviour of Some Corrosion and Deposition Inhibitors in Cooling Waters 463

E. JERCAN, C. MUŞAT, M. MAINERICI

The Spectrophotometric Determination of Cerium with Methyl-Green 470

GH. ZUCHI, F. CHIRALEU

The MNR Spectral Study of Some Aminoalkylphosphonic Esters Derived from Salicylic Aldehyde and *p*-Dimethylaminobenzaldehyde. VI 472

D. TOLAN, G. KALMUŢCHI, M. TOLAN

The Determination of the 1,3,5-Triethyl-Hexahydrotriazine in the Atmosphere 475

N. CIOCAN, G. E. BAIULESCU

The Potentiometric Determination of the Anionic Surfactants from the Pesticides 477

BRIEF REPERTS

O. IORDACHE

The Spatial Distribution of the Particles of a Dispersion 483

R. VÎLCU, B. COMAN

Determining the Caloric Capacity of 1,2,4-Trimethyl-5-Isopropylbenzene in Vapour Phase 484

C. PĂTROESCU, M. DUICAN

A Microchromatographic Method for the Semiquantitative Determination of Ni in Alloys 485

GR. POPA, N. DUMITRESCU

The Spectrophotometric Study of the Ternary Systems Me^2 −1,10-Phenanthroline-Floxine. II. (Me^{2+} = Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}) 486

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010 România
COVER: The Iaşi Plastics Processing Enterprise. Inside View.

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Посещение товарищем Николае Чаушеску выставки достижений в области научных исследований, инженерной технологи технического прогресса 413

* * *

Сьезд руководящих советов сельскохозяйствеиных социалистических предприятий, всего крестьянства 415

Выступление товарища Михаила Флореску, министра химической промышленности 416

Г. ИВЭНУШ, ГР. ПОП, Г. ДАМИАН

Каталитический пиролиз гидроводородов. I 419

С. Х. ДОСС

Сультамическое кольцо. Структура и номенклатура 425

А. САБО

Механизм окисления метилового спирта в муравьиный альдегид в присутствии катализаторов MoO_3—Fe_2O_3 429

И. УДРЯ, Е. НИКУЛЕСКУ

Конверсия монооκиси углерода с водяными парами. Кинетика реакции на катализаторах Fe_2O_3—Cr_2O_3 434

Н. ДУШОЮ

Диэлектрическая модель для систем адсорбционной и пористо-адсорбционного агента с цилиндрической симметрией 438

М. ВЛЭДУЛЕСКУ, Т. ВЕЛЯ, Т. СЕГЭРЧАНУ, А. КОРНЯ, Д. МАРИНЯК

Влияние некоторых металлических ионов на электроосаждение кадмия из серных растворов 443

К. КАЛИСТРУ, И. СИМИНИЧАНУ, К. ПЕТРИЛЭ

Моделирование процесса синтеза аммиака. I. Анализ процесса на вычислительных устройствах на основе математической модели в фазе равновесия 447

В. ГЕОРГИУ

Алгоритм и программа расчета для идентификации медленных линейных процессов с простоями и без них, используя метод поверхностей 454

С. СЫРБУ, К. БОКЭНЕЧ

Программирующее устройство типа S.U. (с единым сигналом), применяемое в научно-исследовательской работе 459

ШТ. ИВЭШКАНУ, Е. ЛУДОШАН, К. ЧИМПОЕРУ

Поведение некоторых ингибиторов коррозии и осадков в охлаждающей воде 463

Е. ЖЕРКАН, К. МУШАТ, М. МАЙНЕРИЧ

Спектрофотометрическое определение церия метиловой зеленью 470

Г. ЗУКИ, Ф. КИРАЛЕУ

Спектральный анализ RMN (магнитный ядерный резонанс) некоторых аминоалкилфосфоновых эфиров, производных салицилового альдегида и р-диметиламинобензальдегида. VI 472

Д. ТОЛАН, Г. КАЛМУЦКИ, М. ТОЛАН

Определение биоцида 1,3,5-триэтилгексагидротриазина из атмосферы 475

Н. ЧОКАН, Г. Е. БАЮЛЕСКУ

Потенциометрический анализ тенсноактивных анионовых веществ из пестицидов 477

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

О. ИОРДАКЕ

Пространственное распределение дисперсионных частиц 483

Р. ВЫЛКУ, Б. КОМАН

Определение калорийности 1,2,4-триметил-5-изопропилбензола в парообраэном состоянии 484

К. ПЭТРОЕСКУ, М. ДУЙКАН

Микрохроматографический метод полуколичественного определения никеля в сплавах 485

ГР. ПОПА, Н. ДУМИТРЕСКУ

Спектрофотометрический анализ трехкомпонентных систем Me^{2+}—1,10-фенантролинфлоксина. II. (Me^{2+}= =Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}) 486

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010 România
Обложка: Предприятие для обрабтки гластмасс — Иаши. Внутреныи вид.

INHALT

* * *

Besuch des Genossen Nicolae Ceauşescu in der Leistungsschau im Bereich der wissenschaftlichen Forschung, des technologischen Ingenieurwesens und des technischen Fortschritts 413

* * *

Kongress der Leitungsräte der sozialistischen Landwirtschaftseinheiten der gesammten Bauernschaft 415

Rede des Genossen Mihail Florescu, Minister der chemischen Industrie 416

GH. IVĂNUŞ, GR. POP, GH. DAMIAN
Katalytische Pyrolyse der Kohlenwasserstoffe. I 419

S. H. DOSS
Sultaminring. Struktur und Nomenklatur 425

A. SZABO
Oxydationsvorgang des Methylalkohols in Formaldehyd im Gegenwart von MoO_3—Fe_2O_3 Katalysatoren 429

I. UDREA, E. NICULESCU
Konversion des Carbonmonoxyds mit Wasserdampf. Kinetik der Reaktion auf Fe_2O_3—Cr_2O_3 -Katalysatoren 434

N. DUŞOIU
Dielektrisches Model für Systeme poröser Adsorbers-Adsorbers mit zylindrischer Symmetrie 438

M. VLĂDULESCU, T. VELEA, T. SEGĂRCEANU, A. CORNEA, D. MARINEAC
Einfluss einiger metallischen Ionen auf die elektrische Ablagerung des Kadmiums in Sulfidlösungen 443

C. CALISTRU, I. SIMINICEANU, C. PETRILĂ
Modellierung des Syntheseprozesses des Ammoniaks. I. Analyse des Prozesses auf Automatrechnern aufgrund des mathematischen Modells im Gleichgewicht 447

V. GHEORGHIU
Algorithmus und Rechenprogramm für Identifikation langsam ablaufender linearer Prozesse mit und ohne Totzeit durch das Oberflächenverfahren 454

S. SĂRBU, C. BOCĂNECI
In wissenschaftliche Forschung anwedbarer Programmator vom Typ S.U. 459

ST. IVĂŞCANU, E. LUDOŞAN, C. CIMPOERU
Verhalten einiger Hemmstoffe gegen Korrosion und Kühlwasserablagerungen 463

E. JERCAN, C. MUŞAT, M. MAINERICI
Spektrophotometrische Bestimmung des Cerius mit Methylgrün 470

GH. ZUCHI, F. CHIRALEU
Magnetkernresonanz-Spektraluntersuchung einiger Phosphnoaminoalkyle,Derivate des Salizylaldehyds und *p*-Dimethylaminobenzaldehyds. VI 472

D. TOLAN, G. KALMUŢCHI, M. TOLAN
Nachweis des 1,3,5-Triethyl-Hexahidrotriazinbiocids in der Atmosphäre 475

N. CIOCAN, G. E. BAIULESCU
Potentiometrische Bestimmung der anionischen, oberflächenaktiven Stoffe in Pestiziden 477

KURZNACHRICHTEN

O. IORDACHE
Raumverteilung der Partikel einer Dispersion 483

R. VÎLCU, B. COMAN
Bestimmung der kalorischen Kapazität des 1,2,4-Trimethyl-5-Isopropylbenzen in der Dampfphase 484

C. PĂTROESCU, M. DUICAN
Mikrochromatographische Methode für semiquantitative Bestimmung des Ni in Legierungen 485

GR. POPA, N. DUMITRESCU
Spektrophotometrische Untersuchung der ternärer Systeme Me^{2+} — 1,10-Fenantrolin-Floxin. II. (Me^{2+} = = Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}) 486

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010, România

TITELBILD: Plastverarbeitender Betrieb — Iaşi. Innenansicht

SOMMAIRE

* * *

La visite du Camarade Nicolae Ceauşescu à l'exposition consacrée aux réalisation obtenues dans le domaine de la recherche scientifique, de l'engineering technologique et du progrès technique 413

* * *

Le Congrès des Conseils de direction des unités agricoles socialistes, de toute la paysannerie 415

Allocution du Camarade Mihail Florescu, ministre de l'industrie chimique 416

GH. IVĂNUŞ, GR. POPP, GH. DAMIAN
La pyrolyse catalytique des hydrocarbures. I 419

S. H. DOSS
L'anneau sultamique. Structure et nomenclature 425

A. SZABO
Le mécanisme de l'oxydation de l'alcool méthylique à l'aldéhyde formique en présence des catalyseurs $MoO_3-Fe_2O_3$ 429

I. UDREA, E. NICULESCU
La conversion du monooxyde de carbone avec des vapeurs d'eau. La cinétique de la réaction sur des catalyseurs de $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ 434

N. DUŞOIU
Modèle diélectrique pour des systèmes adsorbant poreux adsorbant à symétrie cylindrique 438

M. VLĂDULESCU, T. VELEA, T. SEGĂRCEANU, A. CORNEA, D. MARINEAC
L'influence de certains ions métalliques à l'électrodépôt du cadmium des solutions sulfuriques 443

C. CALISTRU, I. SIMINICEANU, C. PETRILĂ
Le modelage du processus de synthèse de l'ammoniac. I. Analyse du processus sur calculateur sur la base du modèle mathématique à l'équilibre 447

V. GHEORGHIU
Algorythme et programme de calcul pour l'identification des processus linéaires lents avec et sans temps mort en utilisant la méthode des surfaces 454

S. SĂRBU, C. BOCĂNECI
Programmateur du type S.U. avec des utilisations dans la recherche scientifique 459

ST. IVĂŞCANU, E. LUDOŞAN, C. CIMPOERU
Le comportement de certains inhibiteurs de corrosion et de dépôts dans des eaux de refroidissement 463

E. JERCAN, C. MUŞAT, M. MAINERICI
La détermination spectrophotométrique du cérium avec du vert de méthyl 470

GH. ZUCHI, F. E. CHIRALEU
L'étude spectrale en R.M.N. de certains esters aminoalkylphosphoniques dérivés de l'aldéhyde salicylique et de la *p*-diméthylaminobenzaldéhyde. VI 472

D. TOLAN, G. KALMUŢCHI, M. TOLAN
La détermination du biocide 1,3,5-triéthylhéxahydrotriazine de l'atmosphère 475

N. CIOCAN, G. BAIULESCU
La détermination potentiométrique des substances tensioactives anioniques des pesticides 477

BREVES COMMUNICATION

O. IORDACHE
La distribution spatiale des particules d'une dispersion 483

R. VÎLCU, B. COMAN
La détermination de la capacité calorique du 1,2,4-triméthyl-5-isopropylebenzène dans la phase de vapeurs 484

C. PĂTROESCU, M. DUICAN
Méthode microchromatographique pour la détermination semi-quantitative du Ni dans les alliages 485

GR. POPA, N. DUMITRESCU
Etude spectrophotométrique des systèmes ternaires Me^{2+} —1,10-phénanthroline-floxine. II. (Me^{2+} = Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}) 486

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010, România

LA COUVERTURE: L'Entreprise pour l'Usinage des Matières Plastiques de Iaşi. Aspect interior

Ştiri din întreprinderile industriei chimice

La Combinatul petrochimic din Piteşti a fost pusă în funcţiune, la termenul prevăzut în grafice, o nouă linie pentru fabricarea negrului de fum, produs folosit îndeosebi la fabricarea cauciucului sintetic şi în industria coloranţilor.

În aceeaşi perioadă s-au mai aliniat la startul productiv şi alte capacităţi importante pentru sporirea şi diversificarea producţiei chimice. Se menţionează instalaţia automată de etilare a benzinelor, în cadrul întreprinderii Chimpex—Constanţa, capacitate prin care se realizează creşterea cifrei octanice a acestui carburant şi, de asemenea, noile capacităţi de prelucrare a materialelor plastice la întreprinderile specializate din Focşani, Iaşi şi Buzău.

★

La Întreprinderea chimică din Turda a fost pusă în funcţiune o instalaţie de fabricare a oxicupralului, produs ce înlocuieşte sulfatul de cupru utilizat pe scară largă ca fungicid în viticultură şi pomicultură. Noul produs prezintă avantajul că, la acelaşi conţinut de cupru în substanţa activă, este mult mai eficient decît sulfatul de cupru, ceea ce duce la reducerea cantităţii necesare la operaţiunile de stropiri în vii şi livezi.

Prin intrarea sa în funcţiune, noua capacitate asigură totodată realizarea unei importante economii de cupru, material extrem de preţios în electrotehnică şi în alte ramuri ale economiei naţionale.

★

De curînd, la Combinatul chimic din Făgăraş a intrat în funcţiune cu patru luni mai devreme o instalaţie de mare capacitate pentru fabricarea formaldehidei necesare la obţinerea răşinilor fenolformaldehidice. Aceste răşini îşi găsesc o largă utilizare în executarea produselor din bachelită, a miezurilor pentru turnătorii, în industria electrotehnică şi a bunurilor de consum.

Noua instalaţie foloseşte un procedeu tehnologic de concepţie proprie, proiectele elaborate de specialiştii Institutului de proiectări utilaj chimic caracterizîndu-se prin soluţii interesante de modernizare a procesului de producţie.

Se remarcă de asemenea faptul că utilajele ce compun această nouă linie tehnologică sînt realizate integral de întreprinderile specializate din ţara noastră.

★

Pe platforma Combinatului chimic din Rîmnicu-Vîlcea a fost pusă în funcţiune o instalaţie pentru fabricarea tiocolilor lichizi, prima unitate de acest gen construită în ţara noastră. Noul produs asimilat cu acest prilej se foloseşte la obţinerea chiturilor întrebuinţate în construcţii, în special la lucrările de etanşare a panourilor prefabricate din beton, datorită calităţilor lor de elasticitate, rezistenţă la presiune şi intemperii, impermeabilitate.

Remarcabil este că această premieră în chimia românească a fost realizată pe baza unei tehnologii proprii, elaborată în urma studiilor şi cercetărilor efectuate în institutele noastre.

Dintre avantajele economice ale intrării în funcţiune a noii linii tehnologice se evidenţiază eliminarea importurilor de astfel de chituri şi posibilitatea diversificării produselor pe bază de tiocoli.

★

Intensificarea acţiunilor de promovare a progresului tehnic în industria chimică a avut ca rezultat, între altele, aplicarea de la începutul acestui an a 21 tehnologii noi, rezultate din cercetările efectuate în institutele noastre de profil şi extinderea celor asimilate anul trecut, prin intermediul cărora s-au obţinut rezultate valoroase pe linia creşterii productivităţii muncii, reducerii efortului valutar şi realizării unor produse noi, cu caracteristici tehnice şi calitative de înalt nivel.

Un exemplu ce întruneşte toate aceste atribute este tehnologia de fabricare a terpolimerilor pe bază de etilenă-propilenă, aplicat la Combinatul petrochimic din Piteşti. Noul procedeu, elaborat de un colectiv de cercetători de la ICECHIM, a condus, odată cu intrarea în funcţiune a instalaţiei aferente, la realizarea primelor cantităţi industriale de terpolimeri de acest gen — produse ale căror proprietăţi de elasticitate, izolare electrică şi rezistenţă la agenţi chimici le recomandă pentru utilizarea pe scară largă la fabricarea furtunurilor, cablurilor, garniturilor de etanşare şi altor obiecte de cauciuc solicitate de diferite sectoare industriale. La fel de interesante sînt şi procedeele de vopsire în masă a fibrei Melana la Combinatul de fibre sintetice din Săvineşti, prin care se obţine o vopsire uniformă şi o mai mare rezistenţă la spălare a acestei materii prime de primă importanţă pentru industria uşoară şi cel de realizare a acetatului de sodiu cristalizat din acidul acetic rezidual provenit din fabricarea acetatului de vinil, a cărui aplicare conduce la valorificarea deşeurilor şi înregistrarea unei producţii suplimentare de peste 330 000 lei anual.

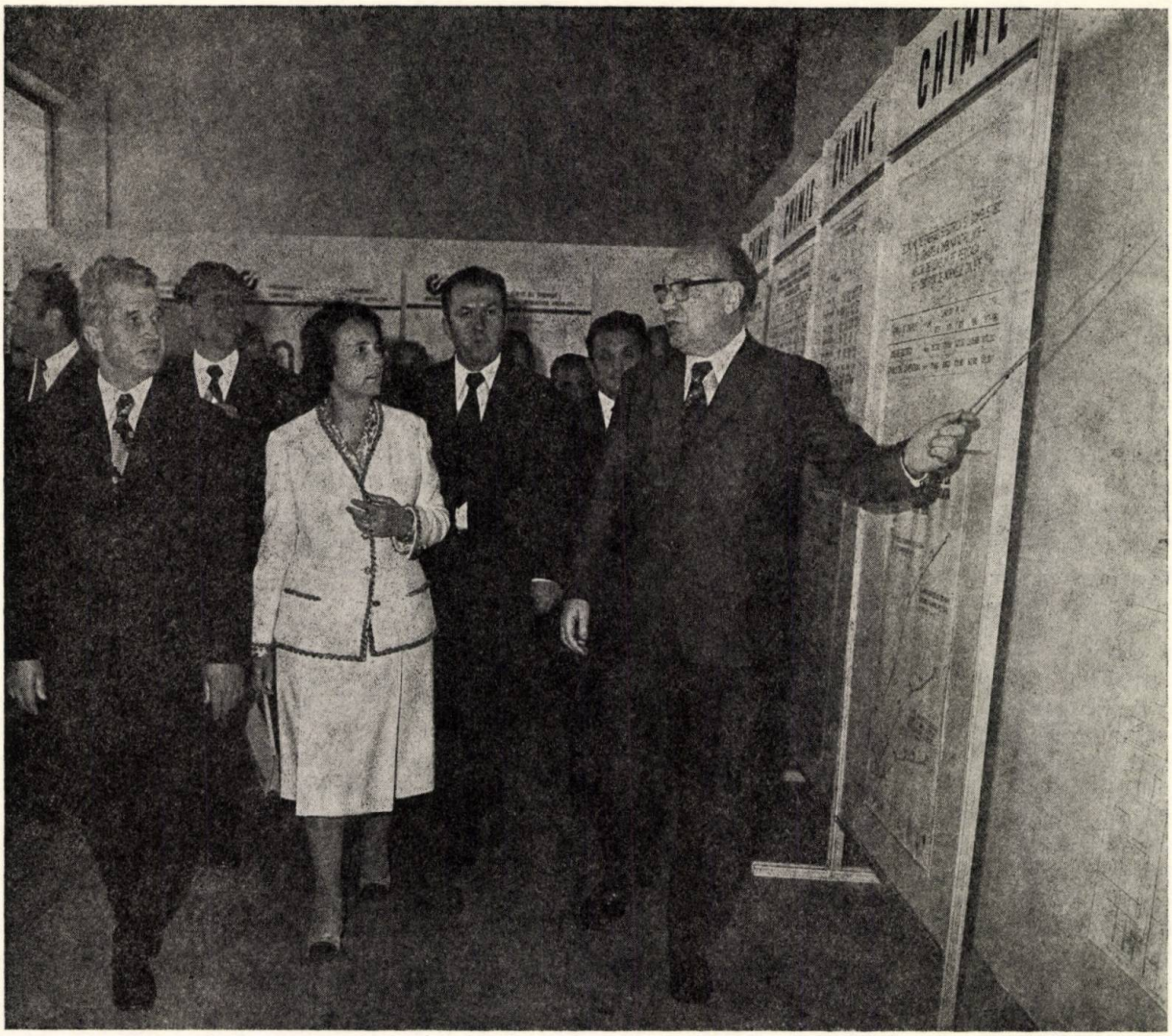
Reţine atenţia, de asemenea, tehnologia adoptată la Combinatul chimic Făgăraş în vederea fabricării adezivului fenolic solubil în apă utilizat la aplicarea substanţelor abrazive pe suport. Din avantajele sale economice se remarcă realizarea unei producţii de un milion lei pe an şi reducerea corespunzătoare a importurilor de răşini similare.

★

În primul an al cincinalului afirmării revoluţiei tehnico-ştiinţifice, în sectorul chimiei au fost înregistrate cu peste 50% mai multe cereri de brevete de invenţii decît în 1975, fapt care a făcut ca în evidenţa ministerului de resort să se afle în prezent peste 2 500 invenţii în perioada de valabilitate. Aplicarea la scară industrială a celor mai bune rezultate ale gîndirii creatoare a specialiştilor de la institutele de cercetare şi unităţile productive ale chimiei a condus la obţinerea, în acelaşi an, a unor economii postcalculate cu peste 63% mai mari decît în 1975. Dintre acestea menţionăm pentru eficienţa lor ridicată, procedeul de obţinere a acidului azotic cu concentraţie de minimum 58%, cel de polimerizare a clorurii de vinil, recuperarea etilenei din gazele reziduale, precum şi obţinerea unor monomeri şi polimeri stirenici de mare importanţă economică.

Totodată, în perioada la care ne referim, valorificarea în străinătate a invenţiilor româneşti în acest domeniu s-a materializat în vînzarea de produse chimice în valoare totală de peste 195 milioane lei-valută.

Aceste succinte exemplificări ale amplei mişcări de înnoire şi modernizare tehnologică a industriei chimice evidenţiază modul cum se acţionează atît în sectorul de cercetare-proiectare, cît şi în întreprinderi, pentru soluţionarea celor mai importante probleme legate de creşterea productivităţii muncii, diminuarea importurilor, crearea unor produse noi cu caracteristici îmbunătăţite, sporirea continuă a eficienţei economice a activităţii productive — direcţii prioritare ale promovării cu hotărîre a progresului tehnic.



Vizita tovarășului Nicolae Ceaușescu la expoziția consacrată realizărilor obținute în domeniul cercetării științifice, ingineriei tehnologice și al progresului tehnic

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, a vizitat, în ziua de 5 mai a.c., expoziția realizărilor obținute în domeniul cercetării științifice, ingineriei tehnologice și al progresului tehnic, prilejuită de lucrările Plenarei Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie.

În această vizită, secretarul general al partidului a fost însoțit de tovarășul Manea Mănescu, tovarășa Elena Ceaușescu, tovarășii Lina Ciobanu, Ion Dincă, Emil Drăgănescu, Paul Niculescu, Gheorghe Oprea, Nicolae Giosan și de tovarășii Mihai Marinescu și Angelo Miculescu, viceprim-miniștri ai guvernului.

*

Sosirea la Palatul sporturilor și culturii — unde a fost organizată expoziția — a tovarășului Nicolae Ceaușescu, a celorlalți tovarăși din conducerea partidului și statului, a fost salutată cu deosebită căldură și însuflețire de un mare număr de cercetători, proiectanți și alți specialiști care, prin prelungite aplauze și urale, au dat expresie sentimentelor de sinceră stimă și profundă recunoștință față de secretarul general al partidului, pentru atenția sa neslăbită acordată propășirii activității de cercetare științifică și dezvoltare tehnologică, de ridicare a acestora la nivelul cerințelor cincinalului afirmării plenare a revoluției tehnico-științifice în toate domeniile de activitate.

În numele celor peste 150 000 lucrători din domeniul științei și tehnologiei, tovarășul Ion Ursu, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, a adresat cele mai vii mulțumiri secretarului general al partidului pentru onoarea deosebită pe care le-o face vizitînd expoziția, care înmănunchează eforturile și căutările asidue ale oamenilor de știință și specialitate îndreptate spre creșterea continuă a aportului științei și tehnologiei la soluționarea problemelor de bază ale dezvoltării economico-sociale a țării în lumina Programului partidului, a Directivelor celui de al XI-lea Congres al P.C.R. Președintele C.N.S.T. a informat despre măsurile care au fost luate pînă acum în vederea transpunerii în practică a indicațiilor date de tovarășul Nicolae Ceaușescu pentru mai buna organizare a cercetării științifice și tehnologice, apropierea unităților de cercetare și inginerie tehnologică de locurile de producție, pentru îmbunătățirea, în continuare, a profilului institutelor de cercetare, proiectare tehnologică, în funcție de nevoile economiei naționale, de cerințele concrete ale producției. Totodată a fost subliniată hotărîrea unanimă a lucrătorilor din acest important domeniu de activitate de a-și intensifica eforturile pentru îndeplinirea integrală a planului anual, inclusiv a celui de introducere a progresului tehnic, de a întreprinde toate măsurile necesare în vederea sporirii contribuției cercetării științifice la reducerea cheltuielilor de producție, a consumurilor de materii prime și materiale, combustibil, energie, la ridicarea necontenită a eficienței economice.

Secretarul general al partidului a fost invitat să viziteze expoziția care a reunit realizări reprezentative din toate domeniile, a prezentat soluții pe care cercetarea științifică și ingineria tehnologică românească urmează să le dea unor probleme de maximă importanță ale producției materiale în actualul cincinal. Expoziția a pus în evidență, cu precădere, metodele și mijloacele folosite în vederea înfăptuirii obiectivelor fixate de conducerea partidului și statului, personal de tovarășul Nicolae Ceaușescu — reducerea cheltuielilor materiale de producție, valorificarea superioară a resurselor de materii prime și materiale indigene, precum și a subproduselor rezultate din procesele de fabricație, realizarea de noi produse, cu caracteristici superioare, de înlocuitori ai materialelor deficitare, elaborarea de tehnologii eficiente, menite să ducă la o creștere substanțială a productivității muncii, a gradului de mecanizare și automatizare a lucrărilor, organizarea și programarea producției și muncii care să asigure îmbunătățirea condițiilor de lucru, utilizarea integrală a capacităților de producție.

Printre primele standuri vizitate au fost și cele care au oglindit realizările obținute în cercetarea științifică și ingineria tehnologică din domeniul chimiei. În actualul cincinal, pe baza tehnologiilor elaborate de cercetătorii din acest domeniu, reuniți în Institutul Central de Chimie — unitate apreciată atît în țară, cît și peste hotare pentru aportul său la progresul general al chimiei — vor fi realizate 86% din volumul total al investițiilor industriei chimice. În industria prelucrării țițeiului, de pildă, se construiesc 30 de noi instalații ce vor permite o creștere importantă a ponderii de materii prime pentru petrochimie, o chimizare mai adîncă a benzinelor și produselor aromate obținute prin reformarea catalitică, iar în industria de sinteză, fibre chimice și cauciuc vor fi aplicate 37 tehnologii noi, originale. Concomitent cu diversificarea gamei sortimentale, noile tehnologii asigură, pentru aceleași produse, o diminuare cu 15—40% a costului investiției și cu 5—20% a consumurilor de materii prime, materiale, energie. Specialiștii din ramura chimiei au informat despre activitatea depusă în vederea diversificării și sporirii într-un ritm rapid în actualul cincinal a producției de pesticide, a lărgirii sortimentelor de bunuri de larg consum, medicamente, detergenți, a paletei de pigmenți și coloranți. Au fost remarcate succesele dobîndite în lărgirea sortimentului de produse destinate diverselor ramuri industriale, repere pentru instalațiile de foraj de mare adîncime, pentru materialul rulant, articole tehnice din cauciuc.

În același timp, a fost scoasă în evidență atenția deosebită pe care o acordă institutul central valorificării metalelor obținute din concentrate de minereuri sărace, a minereurilor de la Roșia Poieni și Moldova Nouă, a zăcămintelor de sulf, a unor metale rare.

Secretarul general al partidului, remarcînd activitatea rodnică desfășurată de cercetătorii și proiectanții din industria chimică, le-a recomandat să-și intensifice preocupările pentru sporirea în continuare a rezistenței cauciucului, indeosebi a celui destinat fabricării anvelopelor — sursă de obținere de importante economii — precum și a diferitelor garnituri din cauciuc și materiale plastice. În acest context, a fost subliniată necesitatea elaborării de către specialiști a unor norme privind tehnologia de fabricație, obligatorii pentru unitățile producătoare, întăririi în fabrici a controlului pe fluxul tehnologic, pe fiecare șarjă în parte.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a cerut chimiștilor să-l informeze despre modul în care se îndeplinesc programele de realizare a coloranților și valorificare a plantelor medicinale.

*

În încheierea vizitei, mulțumind pentru prețioasele indicații date fiecărui domeniu de cercetare, tovarășul Ion Ursu a asigurat pe secretarul general al partidului că toți oamenii de știință, specialiștii din acest domeniu, conștienți de înalta misiune socială ce le revine, nu-și vor precupeți eforturile pentru transformarea științei și tehnologiei românești în pîrghii de bază pentru înnoirea economiei naționale. Președintele C.N.S.T. a asigurat că cercetătorii vor transpune în programe concrete de acțiune îndrumările date de tovarășul Nicolae Ceaușescu cu ocazia acestei vizite de lucru, pentru a ridica rezultatele muncii de cercetare, la nivelul condițiilor create, încrederii de care se bucură slujitorii științei în țara noastră, pentru afirmarea deplină a științei și tehnologiei românești în marea operă de edificare a societății socialiste multilateral dezvoltate pe pămîntul României.

* * *

Congresul consiliilor de conducere ale unităților agricole socialiste, al întregii țărănimi

- Amplu și mobilizator program de dezvoltare intensivă și modernizare a agriculturii noastre socialiste
- Chimia în sprijinul agriculturii

„În cadrul dezvoltării generale a economiei țării, paralel cu creșterea și modernizarea susținută a industriei, a celorlalte ramuri, o atenție deosebită acordăm agriculturii, ca ramură de bază a economiei naționale, asigurării tuturor condițiilor pentru obținerea unor producții tot mai mari, corespunzător cerințelor actuale și de perspectivă ale societății noastre. Congresul al XI-lea al partidului a stabilit orientările și căile pentru realizarea unei agriculturi intensive, de înaltă productivitate, în măsură să asigure din plin aprovizionarea cu produse agroalimentare a economiei, a întregului nostru popor".

NICOLAE CEAUȘESCU

În zilele de 18, 19 și 20 aprilie a.c. atenția întregii noastre țări a fost îndreptată spre lucrările Congresului consiliilor de conducere ale unităților agricole socialiste, al întregii țărănimi, desfășurat sub președinția tovarășului Nicolae Ceaușescu. Semnificația acestei largi reuniuni naționale este considerabil amplificată de faptul că ea a avut loc în anul centenarului cuceririi Independenței de stat a României, în anul cînd comemorăm 7 decenii de la marea răscoală a țărănimii din 1907 și cînd aniversăm 15 ani de la încheierea cooperativizării — victorie istorică a politicii partidului nostru, care a marcat triumful revoluției socialiste la sate.

Cu cel mai viu interes au fost urmărite de participanți, ca și de oamenii muncii din întreaga țară, ampla expunere prezentată de tovarășul Nicolae Ceaușescu la deschiderea lucrărilor congresului, ca și cuvîntul său rostit la închiderea acestui mare forum. Ținuta științifică deosebită a analizei rolului țărănimii în lupta pentru libertate și neatîrnare, pentru progres, pentru transformarea revoluționară a societății, profunzimea investigației asupra drumului parcurs în anii construcției socialiste, ca și asupra stadiului actual al agriculturii, complexitatea măsurilor preconizate pentru noua ei etapă de dezvoltare, obiectivele realiste și mobilizatoare, precizia și calitatea cu care sînt jalonate direcțiile principale de acțiune în viitor și căile de perfecționare a întregii producții agricole conferă expunerii prezentate de tovarășul Nicolae Ceaușescu o înaltă valoare teoretică și practică și, totodată, semnificația unui riguros program pentru valorificarea mai intensă a marilor posibilități de care dispune agricultura în vederea dezvoltării ei și mai puternice în anii actualului cincinal.

Raportul secretarului general al partidului a relevat marile realizări dobîndite în dezvoltarea generală a economiei naționale, în dotarea și modernizarea agriculturii, în creșterea producției agricole vegetale și animale. S-a subliniat, printre altele, și aportul adus de industria chimică materializat în cantitatea de îngrășăminte livrată agriculturii: 6 mii tone în 1950, 137 mii tone în 1962, și 1144 mii tone în anul 1976.

Ca urmare a condițiilor create de partidul și statul nostru, precum și a muncii harnice a țărănimii cooperatiste, a lucrătorilor din unitățile agricole de stat, mecanizatorilor, specialiștilor agricoli, a tuturor oamenilor muncii de la sate, a întregii țărănimi, anul trecut a fost obținută cea mai mare producție agricolă din istoria României.

Înfățișînd mărețele obiective ale programului unitar privind dezvoltarea agriculturii în cincinalul 1976—1980, secretarul general al partidului a subliniat că în anul 1980 se prevede realizarea unei producții totale de cereale de peste 23 milioane tone, adică de 1000—1200 kg/locuitor.

Pentru realizarea programului de dezvoltare și modernizare a agriculturii, în actualul cincinal s-au alocat 120 miliarde lei ceea ce reprezintă o creștere de peste 1,6 ori față de perioada anilor 1971—1975. Totodată s-a arătat că un rol important în dezvoltarea agriculturii îl au mecanizarea și chimizarea. „În scopul asigurării sporirii randamentelor la hectar prevăzute în planul cincinal și în programele speciale, a spus tovarășul Nicolae Ceaușescu, agricultura va primi, la nivelul anului 1980, trei milioane tone îngrășăminte chimice substanță activă, precum și circa 70 mii tone de insectofungicide și erbicide. Ministerul industriei chimice trebuie să ia toate măsurile pentru realizarea în întregime și la timpul necesar a întregii cantități de îngrășăminte și alte produse chimice necesare agriculturii".

Tovarășul Nicolae Ceaușescu s-a referit în continuare la promovarea susținută a cuceririlor științei și tehnicii moderne, la creșterea gradului de calificare a cadrelor, a întregii țărănimi. A înfățișat apoi cuprinzătorul program de creștere, în continuare, a bunăstării materiale și spirituale a întregii țărănimi, de ridicare a gradului de civilizație a statului românesc.

Expunerea programatică a secretarului general al partidului a cuprins măsurile ce trebuie înfăptuite pentru realizarea unei radicale îmbunătățiri a muncii în sectorul agricol, de perfecționare în continuare a întregului sistem de organizare și conducere a agriculturii, de dezvoltare a democrației cooperatiste și de intensificare a participării țărănimii la conducerea agriculturii.

Participanții la dezbaterile marelui forum al țărănimii, au dat o înaltă apreciere expunerii tovarășului Nicolae Ceaușescu, subliniind că acest document-program, obiectivele realiste, mobilizatoare, caracterul cuprinzător al măsurilor preconizate marchează o etapă nouă în ridicarea agriculturii noastre socialiste pe trepte superioare de productivitate și eficiență.

★

Așa cum este cunoscut în Hotărîrea Congresului consiliilor de conducere ale unităților agricole socialiste, al întregii țărănimi s-a subliniat însușirea în întregime de către Congres a Expunerii prezentate de tovarășul Nicolae Ceaușescu care va sta la baza întregii activități din agricultură, va constitui programul de muncă în acest important domeniu al vieții economice.

Adresîndu-se muncitorilor, tehnicienilor și inginerilor din industrie, Chemarea Congresului consiliilor de conducere ale unităților agricole socialiste, al întregii țărănimi a cerut să se facă totul pentru îndeplinirea exemplară a sarcinilor ce le revin privind asigurarea agriculturii cu tractoare și mașini de înaltă productivitate, cu utilajele necesare vastelor lucrări de irigații și îmbunătățiri funciare, cu mijloace de transport și piese de schimb, cu îngrășăminte și alte substanțe chimice, pentru a smulge an de an pămîntului recolte tot mai bogate.

Cuvîntul tovarășului Mihail Florescu, ministrul industriei chimice

Stimate tovarășe secretar general,

Stimați tovarăși,

Ampla expunere prezentată în fața congresului de către tovarășul secretar general Nicolae Ceaușescu înfățișează cuprinzător realizările din această importantă ramură a economiei naționale și stabilește liniile directoare ale activității pentru perioada imediat următoare și de perspectivă. Expunerea va constitui un ghid hotărîtor în desfășurarea tuturor acțiunilor legate de dezvoltarea agriculturii noastre socialiste.

După cum vă este cunoscut, pentru realizarea programului de dezvoltare a agriculturii, elaborat la Congresul al XI-lea al partidului, s-au prevăzut, în cadrul planului cincinal, mijloace importante, financiare și tehnico-materiale. Este edificator faptul că un sfert din lucrările de investiții din chimie este destinat realizării obiectivelor din domeniul îngrășămintelor chimice, pesticidelor, produselor destinate zootehniei.

În anul 1977, industria chimică urmează să livreze unităților agricole peste 1 600 000 t îngrășăminte chimice calculate în substanță activă, ceea ce reprezintă 160 kg la hectarul de teren arabil, cu peste 45% mai mult decît anul trecut.

În directivele Congresului al XI-lea este prevăzut ca industria chimică să realizeze în anul 1980 o producție care să asigure 280 kg îngrășăminte la hectar, calculate în substanță activă, față de 112 kg realizate în 1975, respectiv de 2,6 ori mai mult.

Se vor livra agriculturii circa 3 000 000 t îngrășăminte chimice calculate în substanță activă. Acest nivel va fi asigurat de unitățile care urmează să intre în funcțiune în anii 1977 și 1978, ceea ce arată că există premisele pentru atingerea nivelului prevăzut în planul cincinal.

În același timp, ne preocupăm de lărgirea sortimentelor și de trecerea la producția de îngrășăminte cu microelemente. Pentru culturile din sistemele de irigat vom fi în măsură să livrăm îngrășăminte lichide cu conținut ridicat în substanțe active și microelemente.

Așa cum a subliniat în expunerea sa tovarășul Nicolae Ceaușescu, trebuie să asigurăm agricultura cu cantități tot mai mari de îngrășăminte chimice, astfel încît spre sfîrșitul cincinalului țara noastră

să se situeze, din punctul de vedere al consumului de îngrășăminte la nivelul țărilor cu o agricultură dezvoltată.

Un alt program deosebit de important pentru dezvoltarea agriculturii noastre, care a fost elaborat în baza Directivelor Congresului al XI-lea și aprobat recent de Comitetul Politic Executiv al Comitetului Central al partidului se referă la asigurarea pesticidelor. După datele practice din țara noastră și din lume, în medie, circa 35% din producția agricolă anuală sînt distruse de dăunători.

Programul de protecție a plantelor prevede dezvoltarea produselor pentru combaterea bolilor, dăunătorilor și buruienilor, în așa măsură încît în 1980 industria chimică să livreze agriculturii aproape de 3 ori mai multe pesticide decît în 1975, din care, de 4 ori mai multe erbicide. În anul 1980, livrările din producția proprie vor asigura 93% din necesarul de pesticide și peste 91% din cel de erbicide.

Din cele 79 de sortimente prevăzute a fi utilizate în combaterea dăunătorilor, urmează să se realizeze în producția proprie 48 de produse și în colaborare cu țările socialiste, pe baza schimburilor reciproce, încă 19 produse.

Dezvoltarea cea mai importantă o vor cunoaște erbicidele, care sînt și cele mai solicitate, atît pentru combaterea buruienilor, cît și pentru creșterea productivității muncii.

Tehnologiile din marile instalații industriale se realizează pe baza cercetărilor efectuate de colectivele Institutului central de cercetări chimice. În continuare, cercetările pun accent pe realizarea unor sortimente noi, cu eficiență biologică superioară și toxicitate redusă. Produsele noi realizate vor avea remanență redusă în sol.

Industriei chimice îi revine, de asemenea, un rol important în asigurarea mijloacelor moderne pentru dezvoltarea zootehniei, în condițiile organizării acestei activități pe baze industriale, pentru a putea realiza creșterea în proporție de masă a efectivelor de animale și păsări, îmbunătățirea calității produselor alimentare, a productivității muncii și scăderea costurilor.

Este vorba de substanțe pentru furajarea intensivă, și îndeosebi: aminoacizi, vitamine, enzime și alte produse active destinate realizării furajelor necesare tuturor categoriilor de păsări și animale.

Realizarea furajelor proteice pe cale industrială, prin tehnologii microbiologice, în uzina care se construiește la Curtea de Argeș, va asigura în viitor cantități însemnate de drojdii bogate în proteine, atît de importante în furajarea animalelor și păsărilor.

În afară de aceasta, industria chimică livrează zootehniei peste 190 de medicamente de uz veterinar, în principal antibiotice, vitamine, anestezice, cardiotonice și altele.

Activitatea în domeniul furajării și medicamentației din domeniul zootehniei constituie una dintre sarcinile principale ale chimiei de sinteză fină, tehnologiile fiind realizate de colectivele Institutului central de cercetări chimice.

Industria chimică livrează agriculturii, după cum știți, importante cantități de materiale plastice și, îndeosebi, folii de polietilenă pentru solarii și sere, țevi pentru irigații, o gamă largă de produse destinate conservării și ambalării fructelor și legumelor.

În 1977 vom livra cu 40% mai multe materiale plastice decît în 1976; sîntem în curs să elaborăm tehnologii și să realizăm instalații pentru noi produse superioare, cum sînt: foliile armate din polietilenă aditivată împotriva radiațiilor ultraviolete pentru sere, și realizarea unor țevi din polietilenă pentru irigații pentru sistemele de udare sub brazdă. De asemenea, sîntem în curs de elaborare a proiectelor pentru realizarea plăcilor transparente destinate suprafețelor mari de sere, cu calități care asigură o producție ridicată de legume timpurii.

O altă preocupare importantă a industriei chimice este asigurarea agriculturii cu o gamă largă de anvelope necesare mașinilor agricole.

Vom realiza, după indicațiile secretarului general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, anvelope fără cameră pentru mașini agricole, care vor ușura activitatea în cîmp a mecanizatorilor, precum și anvelope de construcție specială, care vor putea face față solicitărilor la muncile agricole dificile și vor asigura continuitatea activității mașinilor în cîmp în mai bune condiții decît pînă acum.

Tovarășe și tovarăși,

Programul elaborat pe baza Directivelor Congresului al XI-lea și a indicațiilor tovarășului secretar general Nicolae Ceaușescu acordă o atenție deosebită asigurării agriculturii cu mijloace moderne de chimizare și va permite în continuare o creștere substanțială a recoltelor, o producție ridicată de fructe și legume, o gamă largă de produse alimentare rezultate din zootehnie.

Lucrătorii din industria chimică asigură participanții la congres că nu vor precupeți nici un efort pentru realizarea sarcinilor stabilite de partidul nostru, de guvern, legate de desfășurarea în cele mai bune condiții a lucrărilor din agricultura noastră socialistă.

* * *

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A CLORHIDRATULUI DE PROPIONAMIDĂ

Brevet R.S.R. nr. 61723

Procedeul prevede hidrogenarea acrilonitrilului cu hidrogen gazos la presiunea de circa 9 at și temperatura de 50—60°C în prezență de Ni-Raney. După separarea catalizatorului, amestecul de reacție se tratează cu acid clorhidric gazos menținînd temperatura sub 5°C, pînă la un conținut de circa 29 g/l acid clorhidric, iar apoi cu metanol amoniacal, cu un conținut de 20—24% amoniac, și în continuare se prelucrează în modul cunoscut în vederea separării produsului de reacție.

Avantajele sînt următoarele:

— se folosesc ca materie primă alcoolul metilic și acrilonitrilul, produși ieftini, obținuți fără dificultăți pe scară industrială;

— se realizează hidrogenarea acrilonitrilului în prezență de Ni-Raney, catalizator ieftin și ușor accesibil.

Dosar nr. 74404
Data înregistrării: 07.04.1973
Data publicării: 05.10.1976

Int. Cl.²: C 07 C 103/72
Cl.: 12 o, 16
Titular:

Autori:
Ing. Herman Smilovici
Farm. Theodor Gostea
Ing. Antonie Dinculescu

Întreprinderea de medicamente — București

PROCEDEU DE DEZODORIZARE PRIN COMBUSTIE CATALITICĂ A GAZELOR REZIDUALE PROVENITE DE LA FABRICAREA ACIZILOR GRAȘI

Brevet R.S.R. nr. 60386

Este descris un procedeu de dezodorizare prin combustie catalitică a gazelor reziduale provenite de la fabricarea acizilor grași prin oxidarea parafinei. Procedeul constă în îndepărtarea substanțelor mirositoare din gazele reziduale provenite de la fabricarea acizilor grași prin supunerea acestora combustiei pe catalizatori pe bază de oxid de crom sau fier-crom, la temperatura de circa 300°C.

Avantajele procedeului constau în faptul că se înlătură complet mirosul neplăcut din gazele reziduale de la instalația de oxidare a parafinei; se folosesc catalizatori de oxizi de crom și fier-crom ușor accesibili; permite revalorificarea căldurii cedate de gazele arse, gazelor ce intră în zona de combustie, micșorînd astfel considerabil costul procedeului; procedeul propus nu prezintă dificultăți în ceea ce privește aplicarea lui la scară industrială.

Dosar nr. 73248
Data înregistrării: 21.12.1972
Data publicării: 25.03.1976

Int. Cl.: Bol D 53/00
Cl.: 12 e, 3/01

Autori:
Ing. Ana Georgescu,
Ing. Daniela-Sanda Prunache,
Ing. Maria Stănescu,
Virgil Emil Nedelescu

Titular:
Întreprinderea „Stela" — București

MATERIAL HIDROIZOLANT SI PROCEDEU DE FABRICARE

Brevet R.S.R. nr. 60416

Invenția se referă la un material hidroizolant și la un procedeu de fabricare. Materialul constituit dintr-un amestec de emulsii coloidhidrofile și coloidhidrofobe, este utilizabil în domeniul hidroizolațiilor construcțiilor din beton: terase, planșee, turnuri de răcire, canale, rigole etc., și se poate aplica prin pulverizare, imersie sau pensulare.

Procedeul constă în obținerea unei emulsii stabile, perfect aderente la suprafețele de beton umede sau uscate și peste care se poate aplica orice tip de hidroizolație clasică cunoscută (carbon, pînză, bitum etc.). Materialul este constituit din : naftenat de sodiu, hidroxid de sodiu, silicat de sodiu, bitum neparafinos, amestec 1 : 1 de acizi grași de oase și acizi grași fracțiunea C_5—C_{18}, glicolat de celuloză și sodiu soluție 5—15%, latex natural sau sintetic, agenți de vulcanizare și acceleratori specifici latexurilor, ca sulf precipitat sau cauciuc cu sulf.

Materialul hidroizolant prezentat are următoarele avantaje: emulsia este stabilă; ea prezintă o tixotropie superioară, permițînd o aplicare pe suprafețe verticale; pelicula formată dispune de o capacitate de aderență maximă, atît pe betoanele umede, cît și uscate, compactitate, continuitate și elasticitate oferite de sistemul macromolecular, carboximetilceluloză și latexul butadienstirenic, care constituie un amestec coloidhidrofil perfect; emulsia permite o conservare pe o durată mare, chiar la temperaturi de pînă la —10°C.

Dosar nr.: 69262
Data înregistrării: 30.12.1971
Data publicării: 15.04.1976

Int. Cl.: C 04 B 43/00
Cl.: 80 b, 25/06, 19/c, 3; 23 c, 2
Titular:

Autori:
Ing. Sabin Budu
Ing. Victor Popescu-Pietriș
Ing. Ion Părău
Dr. ing. Teodor Crișan
Chim. Maria State
Chim. Emilia Mareș
Ing. Constantin Stere

Întreprinderea chimică, Mărășești, județul Vrancea

PROCEDEU DE OBȚINERE A ACIDULUI N-TOSIL-3-(M-CLORFENIL)-AMINOPROPIONIC

Brevet R.S.R. nr. 61520

Invenția se referă la următorul procedeu: soluția benzenică 20% nitril-3-(*m*-clorfenil)-aminopropionic se încălzește la reflux în mediu apos, cu un exces de 30% NaOH sub formă de soluție apoasă, cu concentrația de 10%, timp de 8 ore. Soluția rezultată se purifică prin extracție cu benzen sau toluen și apoi se tratează cu un exces de 10—75% *p*-toluensulfoclorură, la temperatura de 10—25°C și la un *p*H cuprins între 7 și 13, în prezența unei soluții de 4—10% NaOH, timp de 1—7 ore. Masa de reacție se filtrează, se acidulează la *p*H = 1 cu HCl 1 : 1 și se extrage cu benzen; soluția benzenică se spală cu HCl 10%, apoi cu apă, se concentrează la sec, iar reziduul se cristalizează din toluen la 0—5°C.

Avantajele procedeului:

— materiile prime folosite sînt ieftine și ușor accesibile;

— puritatea produsului rezultat este corespunzătoare folosirii sale în sinteza organică;

— se înlătură operațiile suplimentare, laborioase, de izolare a produșilor intermediari, conducînd în același timp la reducerea consumurilor specifice;

— se mărește productivitatea instalației și se reduce timpul de fabricație.

Dosar nr. 77922
Data înregistrării: 06.03.1974
Data publicării: 25.09.1976

Int. Cl.²: C 07 C 101/08
Cl.: 12 q, 6/03
Titular:

Autori:
Chim. Lucia Michaela Veza
Ing. Veronica Badea
Ing. chim. Ionel Constantinescu
Dr. ing. chim. Ivan Petru Ambruș
Ing. chim. Mariana Ionescu
Chim. Viorica Tamaș
Chim. Rocsandra Simionovici

Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, București

▼ ▼ ▼

GHEORGHE IVĂNUȘ
GRIGORE POP
GHEORGHE DAMIAN

Piroliza catalitică a hidrocarburilor. I

D. C. 547-313.2:542.092

The fact that different publications and patents have occurred in the relevant literature in recent years reveals the increased interest of research in the field of ethylene and of ethylene producing companies in developing this technique. The research work carried out concerned both non-specific catalysts known from the industrial techniques presently applied in catalytic cracking and dehydrogenation and specific catalysts based on refractory metallic oxides, active at high temperatures and based on crystalline silico-aluminates, active at 700°C.
Performances superior to those obtained by the non-catalytical techniques used to produce low-grade olefines have been achieved.

Dezvoltarea industriei petrochimice începe întotdeauna cu realizarea unor instalații de piroliză, constituind capătul de serie al unui șir întreg de instalații de fabricare care folosesc etilena, propilena, butadiena și izoprenul pentru obținerea unor produse intermediare, a materialelor plastice și a elastomerilor. Ritmul spectaculos în care a crescut producția mondială de etilenă din 1960 pînă în 1975 (de la 3,3 la 38 mil. t/an) și prevederile pentru anul 1980 (circa 55 mil. t/an) dovedesc interesul și ponderea pe care o are producția de olefine în ansamblul industriei chimice.

Practic, toată cantitatea de etilenă produsă în prezent se obține prin procedeul de piroliză, în prezența vaporilor de apă, a unor fracțiuni gazoase și lichide de hidrocarburi din petrol, procedeu care este aplicat pe scară industrială de circa 30 de ani și care cunoaște și în prezent o dezvoltare continuă. Reactorul tubular, utilizat în instalațiile de piroliză moderne, a fost perfecționat în mod sistematic, parcurgînd drumul de la cuptoarele convenționale folosite în industria de prelucrare a țițeiului pînă la cuptoarele cu timp scurt de reacție și cele de piroliză intensive folosite în prezent. Scopul principal al acestor perfecționări succesive l-a constituit mărirea randamentului de etilenă, dar și de olefine, în general, ceea ce duce la o mai bună valorificare a materiilor prime disponibile.

Necesitatea de a utiliza fracțiuni mai grele de hidrocarburi și de a valorifica superior potențialul de materii prime destinate industriei petrochimice a făcut ca în paralel cu reactorul tubular, centrele de cercetare și dezvoltare ale unor firme să realizeze instalațiile-pilot și semiindustriale care folosesc reactoare de tip arzător scufundat, purtător de căldură, arc electric și altele.

Dacă ținem seama că în reactorul tubular folosit, în prezent, în procesele de piroliză se obțin randamente de 23—35% gr. etilenă față de materia primă supusă, vom înțelege de ce atenția cercetătorilor a fost îndreptată și spre procesul catalitic.

Așa cum era normal, primele încercări de piroliză catalitică au fost efectuate cu catalizatori deja cunoscuți din procesele industriale: cracare catalitică, hidrogenare și dehidrogenare. Deoarece rezultatele obținute nu au fost satisfăcătoare în ceea ce privește selectivitatea, durata unui ciclu de funcționare și viața catalizatorului, cercetările au fost orientate spre obținerea de catalizatori specifici procesului de piroliză.

I. Catalizatori nespecifici pentru procesele de piroliză

1. Catalizatori pentru procesele de dehidrogenare

Prin perfecționarea catalizatorilor de dehidrogenare, oxizi de crom pe suport, firma Houdry din S.U.A. a obținut conversii ale propanului de 74,5% și o selectivitate față de propilenă de 81%, respectiv un conținut de circa 60% gr., propilenă în gazele de reacție. Din datele publicate [1] rezultă că selectivitatea la propilenă poate crește pînă la 91% dacă se reduce conversia pînă la 50%. Procedeul poate fi aplicat industrial în reactoare cu strat fix și funcționare ciclică (reacție-regenerare).

O serie de brevete publicate de firma Dow-Chemical, S.U.A. [2—5], descriu piroliza *n*-butanului și *n*-butenei la temperaturi de 600—750°C pe catalizatori fosfați metalici. Performanțele caracteristice ale acestor catalizatori sînt prezentate sintetic în tabelul 1.

Din datele din tabel rezultă că activitatea maximă pentru procesul de piroliză o prezintă fosfatul de Zn, Cr, fosfatul de Al, Cr, fosfatul de Ni, Fe și fosfatul de Ca, Fe.

Performanțele catalizatorilor sînt determinate de raportul cationilor în fosfați și *p*H-ul de precipitare, așa cum rezultă din tabelul 2.

Din examinarea datelor rezultă că, în funcție de condițiile de lucru și de materia primă folosită, se formează cu randamente ridicate butadienă sau

Tabelul 1

PIROLIZA CATALITICĂ A *n*-BUTANULUI ŞI *n*-BUTILENEI PE CATALIZATORI PE BAZĂ DE FOSFAŢI METALICI

Tipul de catalizator	Condiţii de lucru					Randamentul în produse de reacţie, % gr.			
	t, °C	viteză spaţială, v/v. h		durata ciclului, h	conversie, %	C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8	C_4H_6
		hidrocarbură	abur						
Fosfat de Zn, Cr	700	150	1 500	0,5	37	35,5	37,5	13,5	—
Fosfat de Fe, Ni	700	150	3 000	1	20,5	39	36	6,5	—
Fosfat de Cr, Al	700	150	1 500	1	49,5	39	31	7	9
Fosfat de Cr, Al	650	300	6 000	1	22,5	—	—	—	95
Fosfat de Ni, Ca	700	150	3 000	1	19,5	41,5	52,5	—	—
Fosfat de Ni, Ca	650	300	6 000	1	14	—	—	—	90,5
Fosfat de Ca, Fe	700	150	3 000	1	20	36,5	34	8,5	4,5
Fosfat de Cr, Ca	650	300	6 000	1	13	—	—	—	92,5
Fosfat de Fe, Cr	650	300	6 000	1	16	—	—	—	86
Fosfat de Fe, Al	700	150	3 000	1	19,5	34	27,5	13,5	6,5
Fosfat de Fe, Al	650	300	6 000	1	11,5	—	—	—	92,6

Tabelul 2

PERFORMANŢELE CATALIZATORILOR PE BAZĂ DE Ni şi Fe

Alimentare	*n*-Butan		*n*-Butilenă	*n*-Butilenă		*n*-Butan
Raport molar $\frac{Ni}{Fe}$	4,45		6	9		9
*p*H-precipitare	7,4		7,8	8,3		8,3
Viteza spaţială, v/v. h (hidrocarbură)	150 – 160		300	300	150	150
Viteza spaţială, v/v. h, (abur)	1 500	2 250	6 000	6 000	3 000	3 000
Temperatură, °C	660	700	650	650	690	700
Ciclu de reacţie, h	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0	1,0
Conversie, %	19	23,5	18	21	47	15,5
Etilenă, % gr.	25	24,5	—	—	—	24,5
Propilenă, % gr.	34,5	24,5	—	—	—	28
1-Butilenă, % gr.	10	14	—	—	—	7,5
2-Butilenă, % gr.	8	7,5	—	—	—	8
1,3-Butadienă, % gr.	9	14,5	93,5	89,5	88,5	14,5

olefine inferioare într-un proces ciclic, în care catalizatorul se regenerează după 30—60 min.

2. *Catalizatori specifici pentru procesele de hidrofinare*

Un brevet al firmei Phillips Petroleum Co., S.U.A. [6], care utilizează catalizatori de hidrofinare de tip Mo-Co, Mo-W sau W, la temperaturi cuprinse între 788 şi 816°C, foloseşte ca materii prime benzine uşoare şi revendică randamente ridicate de etilenă şi butadienă.

Pe un catalizator de MoS_3/Al_2O_3, se revendică randamente de 57,2% propilenă, pornind de la o fracţiune de hidrocarburi C_2—C_{12} şi de 63,7% propilenă, în cazul în care se foloseşte ca materie primă propanul.

3. *Studii efectuate pe catalizatori de tip oxizi metalici pe suport*

Într-un studiu publicat de A l i e v şi colaboratorii [7] se foloseşte un catalizator de cupru şi ca materie primă o fracţiune care distilă în limitele 55—328°C (în diluţie de benzen în raportul 1 : 2) şi la temperaturi care variază între 655 şi 740°C. Performanţele procesului, în aceste condiţii, sînt următoarele:

— conversia materiei prime 95%
— benzen transformat < 10% gr.
— randament etilenă 29,4% gr.
— randament total olefine C_2—C_4 47,9% gr.

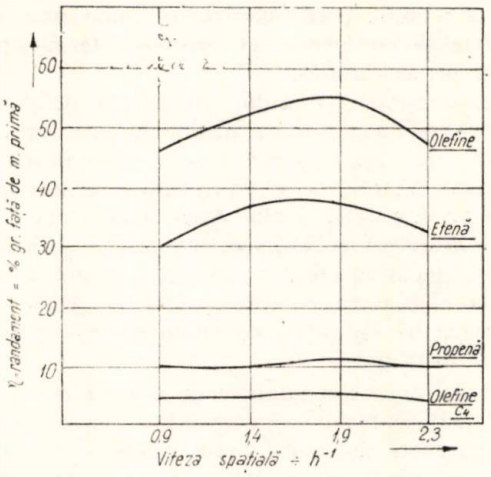


Fig. 1. Variația randamentului în olefine inferioare în funcție de viteza spațială.

— cocs și pierderi 2,8—11,3 % gr.
— viteza spațială 8,8 v/v. h
— ciclul de reacție 15 și 30 min.

Parametrii de lucru, cum sînt temperatura și timpul de reacție, nu au o influență determinantă asupra randamentului de olefine, în timp ce raportul materie primă/benzen este de mare importanță, obținîndu-se o producție maximă de olefine la o valoare a acestui raport de 0,43.

În studiile făcute de P a u ș k i n [8] se utilizează ca materie primă un rafinat dezaromatizat de la reformarea catalitică, cu limite de fierbere 35—104°C și cu următoarea compoziție: *n*-parafine: 28,4% gr., *i*-parafine: 64,3% gr., naftene: 6,3% gr. și hidrocarburi sulfonabile: 1% gr.

S-a lucrat la temperaturi cuprinse între 650 și 750°C și viteze spațiale de 0,9—2,4 vol. hidrocarburi lichide / vol. catalizator ·h corespunzînd un timp de reacție de 0,3—0,7 s și o diluție cu abur de 150 %.

Așa cum se poate constata din figura 1, la o temperatură de lucru dată, 750°C, curbele de randament prezintă un maximum la o valoare a vitezei spațiale de 1,9 h^{-1}, cînd se obține un randament în etilenă de circa 38% gr., în propilenă de 9% gr., ceea ce corespunde la o selectivitate de circa 50% în olefine C_2—C_3.

În studiile efectuate de B h a t t a c h a r y y a și colab. [9] se folosește un catalizator de trioxid de crom depus pe alumină, încercat pe fracțiuni de benzine cu limite de fierbere 30—140°C, conținînd peste 93% gr., naftene + parafine. Prin modificarea presiunii parțiale a fracțiunii de hidrocarburi, prin diluarea cu vapori de apă, s-a ajuns la concluzia că randamentul în produșii de reacție scade foarte mult, atunci cînd presiunea parțială a hidrocarburilor crește la 68 mm Hg. Rezultă, deci, că în procedeul cu acest sistem catalitic parametrul critic este presiunea parțială și, implicit, raportul hidrocarbură / abur, așa cum se poate constata și din figura 2.

Autorii determină randamente în olefine de ordinul a 22—24% gr. etilenă, 13% gr. propilenă și 10% gr. butene, deci sub performanțele procesului termic, dar la temperaturi relativ mai joase, de 525°C.

În studiile efectuate de A r e s i d z e și colab. [10] se utilizează un catalizator sub formă de oxid de crom, cu un conținut mic de crom (5,2% gr). Se obțin randamente de etilenă de circa 30% cînd se lucrează cu hidrocarburi C_2—C_4 la presiunea de 1 ata, viteza spațială de 120—210 h^{-1} și un raport abur/hidrocarburi 5 : 1.

Diferite procese catalitice pentru obținerea olefinelor menționate în paragrafele anterioare nu sînt adecvate pentru aplicarea lor la scară industrială, în instalații cu funcționare continuă. Dezavantajul esențial pe care îl prezintă catalizatorii nespecifici procesului de piroliză se reflectă în cocsarea relativ rapidă a catalizatorului, ceea ce face ca procesul să fie ciclic, iar durata unui ciclu să fie de ordinul minutelor pentru procesul Haudry și de ordinul zecilor de minute pentru alte tipuri de catalizator.

II. Catalizatori specifici pentru procesul de piroliză catalitică, la temperaturi ridicate

Cercetările întreprinse în ultimii ani au avut drept scop obținerea unor catalizatori cu activitate mai îndelungată între două cicluri de regenerare și cu selectivitate ridicată.

Acești catalizatori au o compoziție chimică ce se caracterizează prin lipsa metalelor cu acțiune dehidrogenată și sînt în general oxizi refractari, cu porozitate limitată și suprafață specifică mică, cuprinsă între 0,2 și 1,0 m /gr. Componentele de bază ale acestor catalizatori sînt: oxizi refractari de zirconiu, magneziu sau titan, la care se adaugă oxizi metalici din clasa pămînturilor rare (lantan, neodim, ceriu) și unul sau mai mulți din oxizii de stibiu, fier, aluminiu, cobalt, siliciu, bariu, calciu, cupru.

Catalizatorii se prezintă sub formă de cilindri sau inele Rashig cu dimensiuni de 3 × 10 mm, rezistenți la presiuni și temperaturi ridicate.

Seria de brevete publicate de „Société Chimique de la Grand Paroisse, Azote et Produits Chimiques" din Franța, începînd cu 1968 [11] revendică utilizarea unor catalizatori constituiți în principal dintr-un amestec de oxid de magneziu 30—50% gr. și oxid

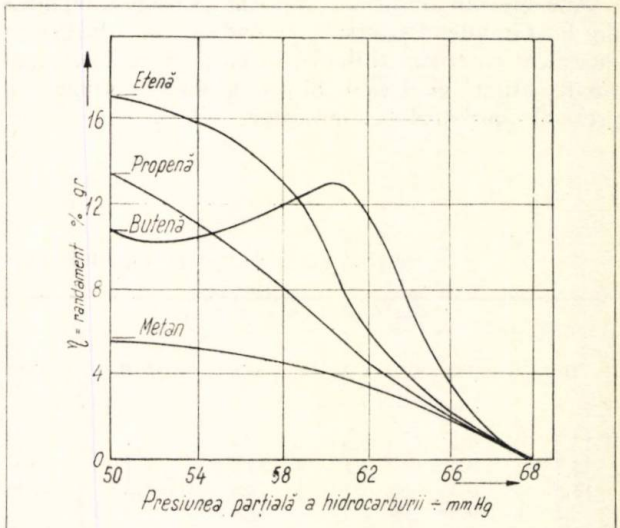


Fig. 2. Influența presiunii parțiale a hidrocarburii asupra randamentului în olefine inferioare.

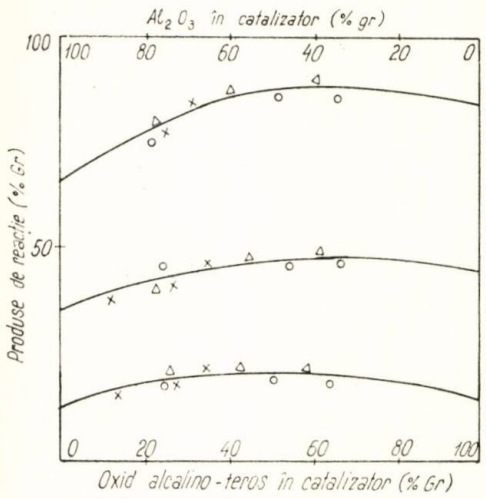


Fig. 3. Influența compoziției catalizatorilor binari Al_2O_3 oxizi al metalelor alcalino-teroase: O—CaO—Al_2O_3; Δ—BeO—Al_2O_3; × —SrO—Al_2O_3.

de zirconiu 25—40% gr. modificați cu elemente din clasa pămînturilor rare (1—4% gr.). Încercările în prezența acestor catalizatori au fost efectuate cu fracțiuni ușoare de petrol la presiuni cuprinse între 1 și 30 bari și la un raport abur / hidrocarbură cuprins între 1 și 5.

Temperatura de ieșire a gazelor de reacție variază între 700 și 850°C, iar cea a gazelor care intră în zona de reacție variază între 200 și 600°C.

În tabelul 3 se indică rezultatele obținute la piroliza catalitică a unei fracțiuni ușoare de petrol cu formula brută $C_{5,69}H_{13,10}$, pe catalizatorii brevetați de „Société de la Grande Paroisse".

Se constată că micșorarea presiunii parțiale a hidrocarburilor influențează favorabil procesul de piroliză catalitică, în timp ce creșterea temperaturii peste 725°C și a presiunii în sistem micșorează randamentul în etilenă. Creșterea vitezei volumetrice și a raportului abur / hidrocarburi mărește sensibil randamentul de etilenă.

Alte brevete ale firmei franceze „Société Chimique de la Grande Paroisse" revendică un catalizator modificat cu adaosuri de fosfor cu performanțe superioare, atunci cînd este folosit pe materii prime mai grele de tip petrol sau motorină.

Într-o lucrare de sinteză a aceleiași firme [12] se prezintă sintetic performanțele obținute prin procedeul catalitic comparativ cu procedeul termic, pentru materii prime diferite.

Dacă creșterea presiunii are efecte defavorabile asupra randamentului de olefine la descompunerea termică, pe acest nou catalizator, se constată că în procedeul catalitic se obțin rezultate echivalente la 30 ata cu cele de la 1 ata. Această constatare poate aduce avantaje economice favorabile procedeului catalitic, deoarece creșterea presiunii în reactor poate duce la eliminarea compresoarelor de gaze cracate și, implicit, la reducerea consumurilor energetice și a valorii investiției.

Brevetul american publicat de firma Fluor Corporation [13] reprezintă o dezvoltare a acestor tipuri de catalizatori, dar avînd drept componentă de bază oxidul de zirconiu. Catalizatorii folosiți sînt un amestec de Al_2O_3, ZrO_2, MnO și K_2O și au fost încercați pe o fracțiune de benzină parafinoasă la un raport abur / hidrocarburi de 0,5 într-un reactor tubular cu diametre și lungimi variabile.

Experimentările efectuate într-un reactor-pilot cu lungimea de 6 m și diametrul de 90 mm, pe un catalizator cu compoziția (în greutate): Al_2O_3—13%, ZrO_2—52%, MnO—27% și K_2O—8%, au condus la obținerea unui randament de 31,5% gr. în etilenă, față de materia primă introdusă.

Experimentările au fost conduse în următoarele condiții: $P_{intrare}$ = 8 ata, $P_{ieșire}$ = 1,3 ata, viteza spațială = 8,3 vol. lichid / vol. catalizator h, temperatura de ieșire din reactor = 825°C.

În brevetele Firmei Toyo Engeneering Corp. [14] se menționează efectul catalitic specific procesului de piroliză pentru un amestec sinterizat constînd din cel puțin 20% din unul dintre următorii oxizi: de beriliu, de calciu și de stronțiu și restul oxid de aluminiu.

Autorii subliniază funcțiunea dehidrogenantă a oxizilor metalelor alcalino-pămîntoase, care acționează totodată și ca inhibitori de polimerizare. Oxidul de aluminiu acționează ca un promotor al reacțiilor dintre hidrocarburi și vapori de apă, precum și pentru a mări rezistența mecanică a catalizatorului.

Capacitatea oxizilor metalelor alcalino-pămîntoase de a reduce viteza reacțiilor de formare a cocsului scade pe măsură ce conținutul în oxid de aluminiu crește (limita maximă fiind 80% gr.).

Tabelul 3

REZULTATELE OBȚINUTE LA PIROLIZA CATALITICĂ A FRACȚIUNII UȘOARE DE PETROL

Analiza gazului la ieșire, % vol.						Raport abur/ hidrocarburi	Viteză spațială, v/v. h	P, bari	Conversie, %	Temperatura, °C		
H_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_6					intrare	în mijloc	ieșire
13,5	0,6	5,9	35,1	7,4	20,2	3,61	236	30	85,8	240	—	810
18,3	0,4	1,6	37,8	6,1	25,8	3,8	236	30	91,3	260	—	750
18,5	0,8	2,1	34,7	5,8	27,8	3,49	207	30	93,3	240	—	690
32,5	0,59	2,3	31,72	5,6	17	4,0	248	30	98	410	—	720
18,32	4,03	1,56	41	7,93	21,21	3,84	251	30	99	370	610	620
27	2,66	5,15	41	5,85	16	5,27	350	30	90	350	740	850
25	2,64	5,10	23,5	1,6	31,30	4,22	—	1	100	380	750	850

Tabelul 4

COMPARAȚIA PERFORMANȚELOR PROCESULUI DE DESCOMPUNERE TERMICĂ CU PROCESUL CATALITIC

Materie primă	Proces termic			Proces catalitic		
	presiune, ata	randamente, % gr.		presiune, ata	randamente, % gr.	
		etilenă	propilenă		etilenă	propilenă
Etan	1	80	5	1	85	0
Butan	1	40	21	1,9 1,8	50 42	19 37
n-Pentan și *i*-pentan	1	35	17	30	35	12
Petrol	1	33	16	30	34	15
Motorină	1	26	15	1	35	14

În tabelul 5 se prezintă rezultatele experimentale obținute pe un catalizator cu compoziția: CaO—51,5% gr., Al_2O_3—47,7% gr., alte substanțe 0,8% gr., la 180°C, un raport abur/hidrocarburi = 0,5, pe o benzină cu limitele de distilare între 70 și 180°C.

Tabelul 5

DISTRIBUȚIA PRODUSELOR LA DIVERȘI TIMPI DE REACȚIE

Denumirea produselor	Timp, s			
	0,1	0,3	0,5	0,7
Hidrogen, % gr.	2,2	2,4	2,5	2,6
Metan, % gr.	18,5	23,8	30,0	35,5
Etilenă, % gr.	38,8	38,8	36,9	35,6
Etan, % gr.	0,8	1,0	1,1	1,4
Propilenă, % gr.	14,5	10,5	6,5	4,5
Propan, % gr.	0,3	0,2	0,1	0,1
Fractiunea, C_4, % gr.	5,3	4,8	4,5	4,1
Fractiunea C_5^+, % gr.	19,6	18,5	18,4	13,2

Se constată că pe măsură ce timpul de reacție se reduce crește randamentul în etilenă și propilenă și scade procentul de metan și hidrogen. Presiunea nu este o variabilă determinată în acest proces, deoarece în limitele 1—50 ata distribuția produselor nu suferă modificări importante. De asemenea, unele impurități, ca derivații cu sulf, nu dezactivează catalizatorul.

O clasă deosebită de catalizatori pe bază de vanadat de potasiu [15] sau niobat de potasiu [16] permite obținerea de randamente mari în olefine și reducerea simultană a depunerii cocsului în reactor. Piroliza are loc la temperaturi de 700—800°C, în prezența vaporilor de apă și la un timp de contact cuprins între 0,1 și 0,3 s. Acești catalizatori au fost încercați peste 200 de ore, la 760—790°C, fără reducerea activității. Regenerarea se poate face prin trecerea aerului la 480—700°C, cu viteză spațială de 500 h^{-1}, timp de 1—1,5 ore. Randamentul în produse gazoase crește de la 50% la peste 80%, cînd temperatura variază de la 700 la 800°C, randamentul în etilenă fiind de 30—36,6% gr.

III. Catalizatori specifici pentru procesul de piroliză catalitică la temperaturi joase

Un catalizator lucrînd la temperaturi relativ mici, de 500—700°C, pe bază de alumină fluorurată este descris într-un brevet al Firmei British Petroleum Co. [17]. Caracteristic pentru acest procedeu este obținerea ca produs principal a propilenei și a cantităților ridicate de hidrocarburi aromatice.

Utilizarea de catalizatori pe bază de aluminosilicați cristalini [18] pare să prezinte perspective deosebit de interesante pentru procesul de piroliză, întrucît îmbină avantajele procedeului catalitic cu posibilitatea de a lucra la temperaturi relativ joase.

Studiile publicate în aceste domenii sînt în număr mic și se referă la piroliza unei fracțiuni de propan de 89,5% și de butan de 10,5% pe un catalizator zeolitic [19]. Catalizatorul este activ începînd cu 630°C, la 760°C conversia hidrocarburilor depășind 95% cu randamente de 48% etilenă. Piroliza fracțiunilor lichide de hidrocarburi (tf: 255—330°C) a fost studiată [20] la temperaturi sub 700°C pe un zeolit Y, schimbat ionic cu lantan.

În date din literatură [20] se menționează obținerea olefinelor C_2—C_4 și în special C_3—C_4 prin procedeul de piroliză catalitică a unei fracțiuni 255—330°, la temperaturi de 475—575°C. S-au experimentat trei tipuri de catalizatori: alumino-silicat amorf cu 11,6% gr. Al_2O_3, zeocar — 2 obținut din alumina-silicat amorf (17% gr.) și zeolit tip „U" și catalizatorul Lay cu proporții molare $SiO_2/Al_2O_3 = 4$. Se obțin randamente în olefine C_2—C_4 de la 10,6 la 20,2% gr. față de materia primă.

IV. Studii teoretice privind descompunerea hidrocarburilor în prezența catalizatorilor

S-au publicat puține studii teoretice privind descompunerea catalitică a hidrocarburilor, în domeniul de formare a olefinelor inferioare.

Activitatea catalitică a filamentelor incandescente de niobiu a fost pusă în evidență de Dawson și Robertson [21] în cazul reacțiilor metanului, etanului, propanului și *n*-butanului. Valorile parametrilor din ecuația Arrhenius găsite, sînt prezentate în tabelul 6.

Lucrarea publicată de Pansing [22] are ca obiect studiul cracării catalitice a hexadecanului și efectul olefinelor, aburului și unor impurități asupra activității catalizatorului și selectivității procesului.

Experimentările efectuate în prezență de 1-octenă au arătat că efectul olefinei depinde, pe lîngă temperaturi, și de gradul de conversie al hexadecanului.

Tabelul 6

VALORILE *B* ŞI *E* PENTRU VITEZELE DE REACŢIE DETERMINATE PE FILAMENTE DE Nb

Reactant	Starea suprafeţei	*E*, kcal/mol	lg *B*
Propan	Degazat	7,5	−0,9
	Carburat	36	0,9−2,0
n-Butan	Degazat	5,5	−0,3
	Carburat	45	3,6−4,6
Etan	Degazat	16	−0,6
	Carburat	50	3,2−3,4

Viteza de reacţie variază cu concentraţia de 1-octenă aşa cum se poate constata din tabelul 7.

Tabelul 7

VARIAŢIA VITEZEI DE CRACARE A HEXADECANULUI ÎN PREZENŢA 1-OCTENEI

Presiunea parţială, atm		Viteza de cracare, m.moli/h.g
1-octenă	hexadecan	
0,0044	0,21	0,25
0,0074	0,35	0,68
0,012	0,20	0,55
0,018	1,0	3,90
0,019	0,32	1,28
0,021	0,34	1,44
0,14	0,38	2,41
0,37	0,28	1,34

Pentru reacţia de piroliză a propanului pe catalizatori pe bază de zeoliţi sintetici, Markarian şi Kokurin [19] au determinat, în domeniul de temperaturi 630—760°C, o energie de activare medie E = 50,3 cal/mol.

V. Concluzii

Datele din literatură publicate în ultimii ani arată un interes crescînd pentru procesele catalitice de piroliză a hidrocarburilor.

Pe catalizatori specifici pe bază de oxizi metalici refractari, activi la temperaturi ridicate, şi catalizatori specifici, pe bază de silico-aluminaţi cristalini, activi sub 700°C, s-au obţinut performanţe superioare procedeelor necatalitice de fabricare a olefinelor inferioare.

Bibliografie

1. Cornellus, E. B., Koester, D. W. Air Products and Chemicals, Houdry Division, Brevet S.U.A. 3665049, 1972.
2. Noddings, C., Gates, R. Dow Chemical Co., Brevet S.U.A. 3327002.
3. Noddings, C., Gates, R. Dow Chemical Co, Brevet S.U.A. 3327003.
4. Noddings, C., Gates, R. Dow Chemical Co., Brevet S.U.A. 3327004.
5. Noddings, C., Gates, R. Dow Chemical Co., Brevet S.U.A. 3327005.
6. * * * Phillips Petroleum Co., Brevet Belgia 669163, 1966.
7. Aliev, C. M., Aba Sova, N. A., Gadjiev, G. G. Himia Pererabotki-Nefti **4**, 1970, p. 24.
8. Pauşkin, I. Neftepererabotka i neftehimia nr. 7, 1970, p. 24.
9. Bhattacharyya, K. K., Desikan, P. Mathur, H. S, Brennstoff-Chemie **50**, nr. 2, 1969, p. 30.
10. Aresidze, H. I, Chibadze, G. O, Neftehimia, **2**, 1970, p. 481.
11. Senes, M., Lhonore, P., Quibel, J. Societé Chimique de la Grande Parroise, Azote et Produits Chimiques, Brevet Franţa 1603019, 1971; Brevet R.F.G. 1927061, 1969; Brevet R.F.G. 1931400, 1969.
12. * * * Petrol Information, nr. 1225, 1972, p. 43.
13. Wrisburg, J., Holt, G., Andersen, K., Hogensen, E., Holdor, F., Axel, T., Fluor Corp. (S.U.A.) Brevet S.U.A. 3725495, 1973.
14. Tadayoshi, T., Katsutoshi, K., Takayuki, S. Toyo Engineering Corp. Brevet Japonia 200858, 1971; Brevet S.U.A. 3767567, 1973.
15. Adelson, S. V., Rudîk, E. M., Smirnov, A. P., Gurevici, V. I., Pavluihin, V. N. Him. i. Tehn. Topliv i Masel, **8**, 1975, p. 2.
16. Adelson, S. V., Smirnov, A. P., Gurevici, V. I., Rudîk, E. M., Nikonov, V. I., Pauşkin, I. M. şi Ivanovski, B. L. Brevet U.R.S.S. 410073, 1974.
17. Kreisler, A., Schönwaldt, K., Meyer Th. Fucs, J. F. Brevet R.F.G. 1277842, 1968.
18. Rabo, A. J., Armonk Ch. L., Gary, W.S. Brevet S.U.A. 347682, 1972.
19. Markarian, A. G., Kokurin, A. A. Neftepererab. i Neftehim. **8**, 1973, p. 33.
20. Adelson, S. V., Rudîc, E. M., Smirnov, A. P. Proţes Pererabotki Nefti i Gaza **1**, 1975, p. 2.
21. Dawson, P. H. şi Robertson, A. J. B. Trans. Faraday Soc., **60**, 1964, p. 157.
22. Pansing, W. F. J. Phys Chem., **69**, nr. 2, 1965, p. 392.

* * *

brevet

PRODUS CU ACŢIUNE RECONFORTANTĂ ŞI ENERGIZANTĂ

Brevet R.S.R. nr. 62137

Compoziţia produsului, conform invenţiei, este următoarea (p. gr. / comprimat): nicetamidă 0,200, acid nicotinic 0,003, acid ascorbic 0,200, carbonat bazic de magneziu 0,135, acid aminoacetic 0,040, thiamină hidroclorică 0,001, riboflavină 0,0015, piridoxină hidroclorică 0,001, adenosintrifosfat monosodic 0,015, cafeină pură 0,030, helenienă 0,0075, fosfat de aluminiu 0,250, excipient aromat pînă la 6.

Produsul prezintă următoarele avantaje: stimulează sistemul nervos în totalitate, fără efecte deprimante sau epuizante, avînd ca efect creşterea capacităţii de muncă, intelectuală şi fizică; stimulează şi normalizează circulaţia sîngelui; aduce un aport energetic adecvat, suplimentînd resursele energetice ale organismului; intervine în detoxifierea organismului de produşi endogeni; îmbunătăţeşte sensibilitatea luminoasă a ochiului normal; nu are acţiune acidifiantă sau iritantă pe traiectul gastro-intestinal şi este acceptat de fumători; prin conţinutul mic de cafeină, nu are contraindicaţii pentru cardiaci, adolescenţi, sportivi; nu este toxic şi nu are efecte secundare.

Dosar nr. 69582
Data înregistrării: 29.01.1972
Data publicării: 30.10. 1976
Int. Cl.[2]: A 61 K 9/00
Cl.: 30 h, 2/36
Titular:
Întreprinderea de medicamente „Biofarm" — Bucureşti
Autori:
Dr. Alexandru Gheorghe Ionescu-Stoian
Ing. Ştefan Manea
Farm. Anca Ionescu

SENOT H. DOSS **

Inelul sultamic. Structură și nomenclatură *

D.C. 547.279.53:541.6

The characteristic features of the sultamic ring are discussed on the basis of the data obtained by IR, NMR, mass spectroscopy, circular dichroism and X-ray studies; the differentiation between the aliphatic and aromatic sultames is shown on the basis of these data. A simple nomenclature for these compounds is suggested. Some interesting properties of the sultamic ring and several utilizations of the sultames in medicine are also pointed out.

Sulfonamidele ciclice, derivînd de la acizii aminosulfonici, se numesc prin analogie cu lactamele, sultame. Ca și lactamele, pot exista γ-sultame (inel de cinci atomi), δ-sultame (inel de șase atomi) etc. Sultamele sînt substanțe frumos cristalizate, solubilitatea acestora în alcalii fiind datorată formării de săruri. Grupa imino are un caracter acid conferit de prezența grupei SO_2 vecine [1].

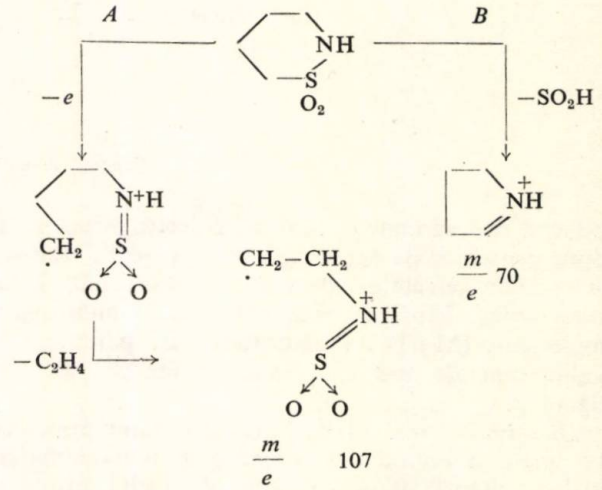
Diferențierea între sultamele alifatice și aromatice a fost constatată de H e l f e r i c h [2] și M u s t a f a [1,3], care au utilizat termenul de sultamă aromatică pentru a desemna sulfonamidele ciclice, condensate cu un inel aromatic, ca, de exemplu, benzosultama sau 1,8-naftosultama, spre deosebire de sultamele alifatice, care nu sînt condensate cu sisteme aromatice (deși pot avea inele aromatice în moleculă).

Spectre în IR. O bandă caracteristică pentru inelul sultamic apare între 1 291 și 1 270 cm^{-1}. Noi am confirmat prezența acesteia prin diferite metode [4]. Am arătat, de asemenea, că în cazurile în care inelul sultamic este direct condensat cu un inel aromatic, $\nu_{SO_2\,asim}$ se deplasează la numere de undă mai mari în comparație cu butansultama liberă. Totuși, cînd inelul sultamic este substituit cu alte grupe (nearomatice), $\nu_{SO_2\,asim}$ se deplasează la numere de undă mai mari.

Recent, s-a comunicat [5] că unele sultame nesaturate cu inel de șase atomi prezintă benzi de absorbție la 1 120 și 1 280 cm^{-1}, autorii desemnînd aceste benzi legăturii SO_2—N, în timp ce în literatură [6] se indică valori de 1 180—1 140 (s) cm^{-1} și, respectiv, 1 370—1 300 (s) cm^{-1}. Potrivit rezultatelor noastre deja menționate, sugerăm că în compușii sintetizați de acești autori banda de la 1 280 cm^{-1} este caracteristică pentru inelul sultamic.

Spectrele RMN [7]. Inelul butansultamic liber prezintă semnale la $\tau = 6{,}89$ și 6,62 p.p.m. pentru protonii de la C_1 și, respectiv, C_4. Substituirea atomului de hidrogen vecin cu o grupă alifatică are drept rezultat ecranarea protonilor de la C_1 și C_4 cu aproximativ 0,1 p.p.m. Pe de altă parte, substituirea atomului de hidrogen de la atomul de N cu un inel aromatic are drept consecință o dezecranare a protonilor de la C_1 cu aproximativ 0,14 p.p.m. și a celor de la C_4 cu 0,4 p.p.m.

Spectrele de masă. În cazul butansultamei, de exemplu, fragmentarea va urma teoretic fie calea A, fie calea B, fie ambele [8], așa cum se arată în schema 1,



Schema 1

care corespunde sultamelor alifatice sau sultamelor care nu sînt direct legate de un inel aromatic (fig. 1).

Într-o altă lucrare [9] s-a tratat despre rezoluția joasă și înaltă a spectrelor de masă cu impact de electroni (EI) și desorbție de cîmp (FD) a sultamelor substituite cu inel de 5 sau 6 atomi. În spectrele EI, sultamele avînd substituenți polari, ca, de exemplu, acizii dicarboxilici sau mono- și diamidele lor, nu prezintă deloc sau prezintă foarte slab semnalele corespunzătoare ionilor moleculari. Existența acestora

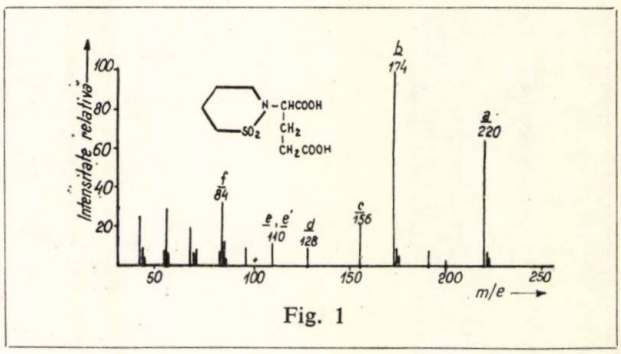
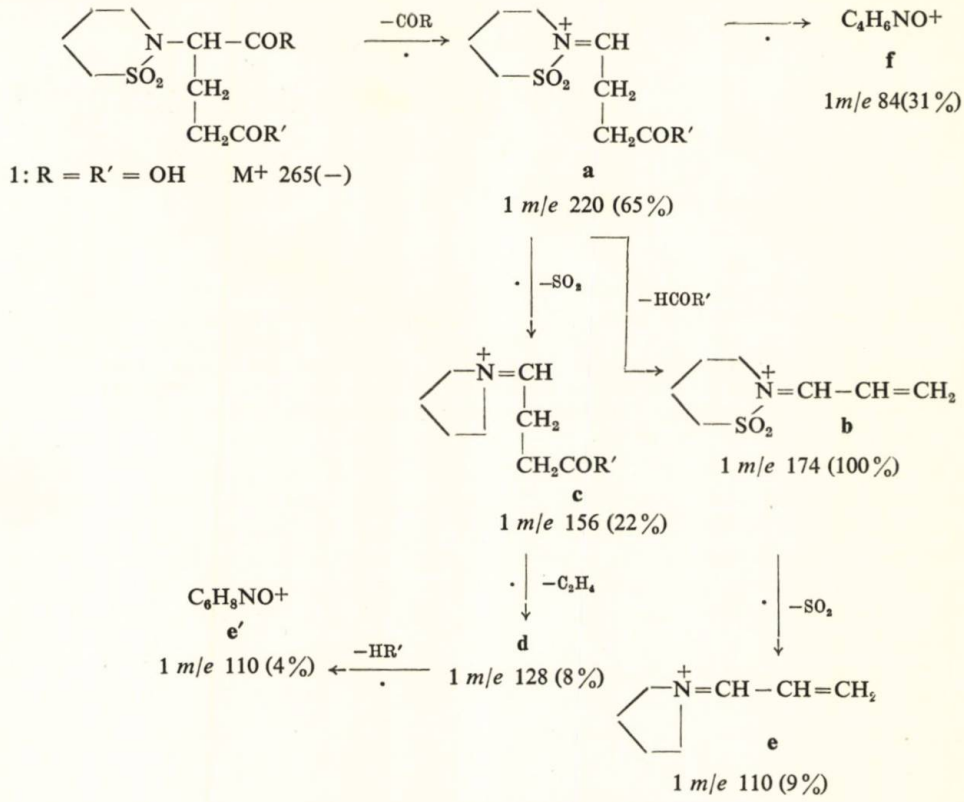


Fig. 1

* Lucrare dedicată profesorului dr. B. Helferich cu prilejul celei de-a 89-a aniversări a zilei de naștere.

** Centrul național de cercetări, Dokki, Cairo, Egipt.



Schema 2. Calea de fragmentare EI

poate fi dedusă indirect prin defocalizare metastabilă. Spre deosebire de aceste rezultate, în cazul tuturor sultamelor cercetate, spectrele de masă FD manifestă drept vîrfuri de bază vîrfuri ale ionilor cvasimoleculari $(M+1)^+$. Fragmentarea EI parcurge regulile generale, aşa cum se arată în schema 2 şi figura 2.

Dicroismul circular [10]. În cazul sultamei tirozinei, ce poate fi considerată drept o sultamă alifatică, inelul sultamic fiind despărţit de inelul aromatic printr-o grupă CH_2, metoda arată că aceasta prezintă aceeaşi conformaţie ca şi conformaţiile derivaţilor sultamici ai acidului glutamic, leucinei şi valinei. De asemenea, este interesant să se menţioneze că banda α_a—DC nu a fost detectată în spectrul sulfonilamidei esterului tirozinei (fig. 3b), deşi este uşor recunoscută în spectrul esterului tirozinei însăşi (fig. 3a) sau al sultamei (fig. 3c). Aceasta indică prezenţa unor unghiuri diferite de torsionare preferenţiată în jurul legăturii benzilice a sulfonamidei.

Din cele arătate este rezonabil să se considere sultamele alifatice drept „sulfonamide ciclice avînd atomul de azot din ciclu condensat direct cu un inel nearomatic sau cu o grupă nearomatică. Sultamele aromatice sînt acei derivaţi în care atomul de azot

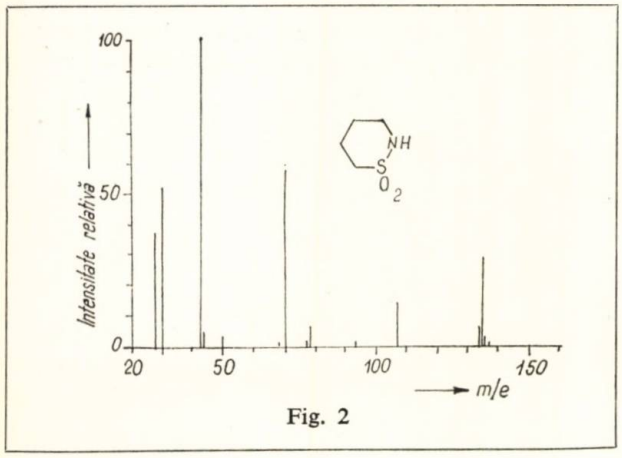


Fig. 2

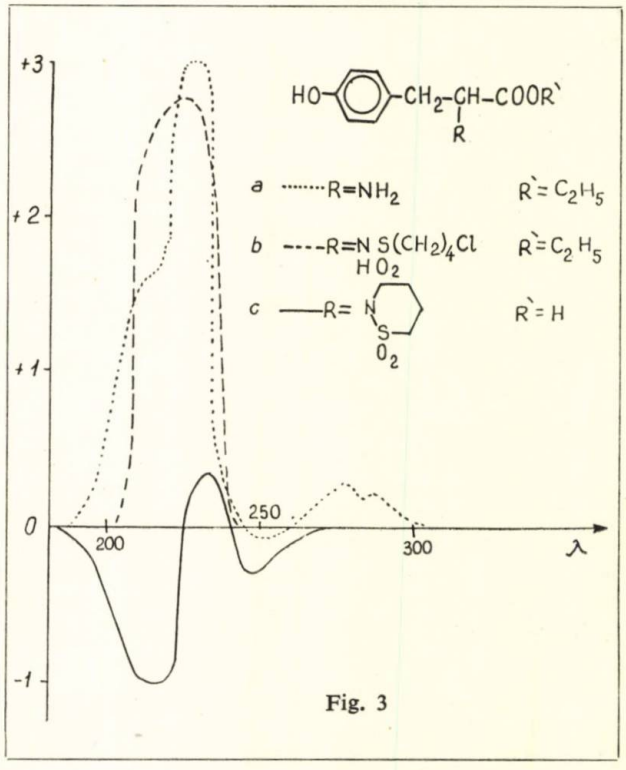


Fig. 3

din ciclu este fie legat, fie condensat cu un inel benzenic; N-[4-*n*-butansultamil-1,4-aminobenzil] -N-metilamina [11] şi fenilsultama vor fi sultame aromatice, în timp ce N-benzilsultama va fi alifatică. Inelul sultamic nesaturat va fi considerat, de exemplu, cel din butadien-1,3-sultama (1,4), natura sa (alifatică sau aromatică) depinzînd de substituenţii inelului, aşa cum a fost arătat.

Din studii de raze X şi de difracţie electronică s-a găsit că grupa sulfonamidică este aproximativ tetraedrică [12]. Devierea mare a unghiului O(1)—S—O(2) (118,2°) de la valoarea teoretică a unghiului tetraedric este probabil rezultatul interacţiunilor de nelegătură [13]. Dovezi în plus în sprijinul acestei concluzii sînt oferite de examinarea distanţelor dintre atomii nelegaţi din moleculă (O(1)—O(2) = 2,46 Å; O(1)—N(1) = 2,43 Å; N(1)—O(2) = 2,45 Å), distanţe care indică faptul că tetraedrul este deformat în sensul unei împiedicări minime. Caracterul de dublă legătură al legăturilor asociate cu grupa sulfonamidică poate fi explicat prin formare de orbitali π de către atomii de carbon, azot şi oxigen cu orbitalii 3d ai sulfului [14].

Legătura S—C(1) (1,750 Å) are un apreciabil caracter de dublă legătură [12]. Legătura simplă S—N este de circa 1,74 Å [15].

Din studii de raze X şi RMN, precum şi din examinarea modelelor Dreiding, rezultă că sultamele cu inel de şase atomi pot adopta două conformaţii aflate în echilibru rapid (fig. 4).

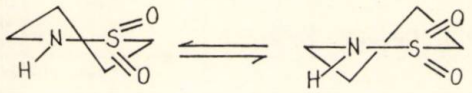


Fig. 4

În nomenclatura pe care o propunem considerăm că inelul sultamic este prin el însuşi o entitate. În atribuirea indicelui celui mai mic, grupa SO_2 are prioritate asupra grupei NH, în acord cu regula 671.2 a sistemului IUPAC [16]. Un derivat sultamic oarecare va fi considerat drept un produs de substituţie a inelului de bază.

Natura inelului sultamic este indicată prin adăugarea în faţa cuvîntului sultamă a denumirii hidrocarburii din care se consideră că rezultă formal sultama, la sfîrşitul denumirii astfel formate indicîndu-se şi cele două poziţii la al căror capăt este fixat restul de sulfonamidă (fig. 5). Astfel, sultama de bază cu inel de şase atomi se numeşte butansultama-1,4 (I), iar cea cu inel de cinci atomi (II) poartă denumirea de propansultama-1,3. Sultama III poate fi denumită butansultama-2,4 (acordarea priorităţii grupei SO_2 în atribuirea indicilor) sau 1-metilpropansultama-1,3. Pentru radicalul monovalent derivat din inelul sultamic prin îndepărtarea atomului de hidrogen de la atomul de azot s-a propus [17] denumirea de „sultamil".

Această nomenclatură nu diferă esenţial de nomenclaturile folosite de autori sau de alţi cercetători în lucrări anterioare. Faţă de acestea, ea aduce unele simplificări şi precizări pentru cazurile de ambiguitate. Avantajul ei este evident, în special, la compuşii cu structuri mai complicate, cum ar fi sultamele condensate cu alte inele, de exemplu compuşii VI—VIII. O nomenclatură diferind esenţial de cea menţinută consideră sultamele drept dioxizi ai izotiazolului. Astfel, J o n g h [18] denumeşte naftosultama VII şi derivatul ei substituit cu fenil la atomul de azot 2H-naft [1,8-*cd*] izotiazol-1,1-dioxid şi, respectiv, 2-fenilnaft [1,8-*cd*]izotiazol-1,1-dioxid.

În plus faţă de aceste caracteristici fizico-chimice interesante ale inelului sultamic, sultamele prezintă şi activităţi fiziologice, ca, de exemplu, acţiunea antiepileptică [19]. S-a arătat [20], de asemenea, că unele sultame posedă activităţi antitumorale faţă de tumorile *Ehrlich ascites,* aşa cum a fost demonstrat prin metoda plăcilor cilindrice de agar. Recent, Z e l d i n [21] a comunicat că în cazul derivaţilor sultamici cu inele de cinci atomi ai ADN-ului se constată o ataşare mărită la membrana microzomică, o absorbţie şi o penetraţie accelerate în celulele de tumoare *Ehrlich ascites.* S-a afirmat, de asemenea, că aceşti complecşi sînt implicaţi în acţiunea mutagenă şi tumorigenă chimică.

H a c k e t t şi D u s c i [22] au estimat prin cromatografie gaz-lichidă sultiama (Osplot) în plasma umană. Sultamele alifatice posedă activitate fiziologică mai pronunţată decît cele aromatice. Am comunicat mai înainte [23, 24] sinteza unor sultame alifatice. O serie din aceste sultame alifatice a fost sintetizată [25] (tabelul 1). Activitatea fiziologică a acestora fiind în curs de cercetare, în special a acelora posedînd o catenă laterală schistosomicidă (catenă laterală dietilamino-etilamină).

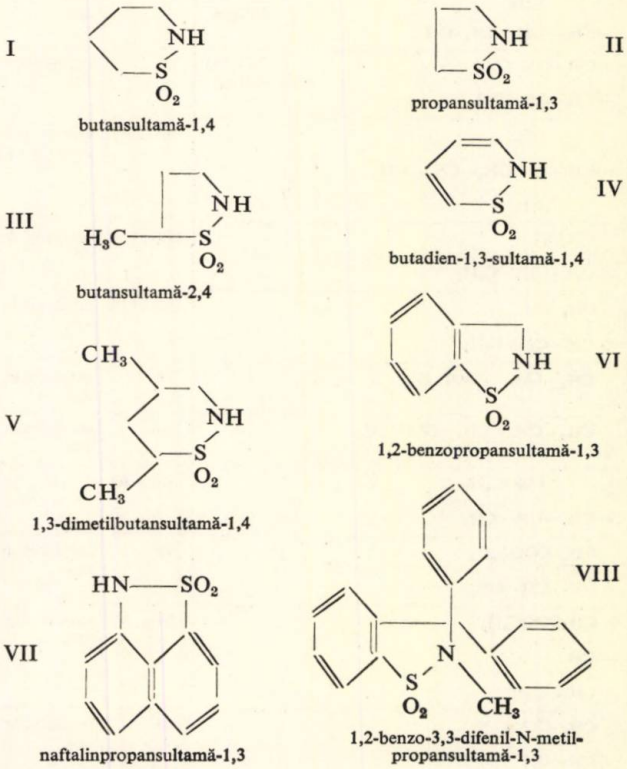
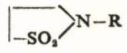
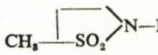


Fig. 5

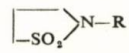
Tabelul 1 [25]



R	Punct de fierbere, °C	Punct de topire, °C	Solubilitate
1	2	3	4
CH_3 —CH—CH_2—CH_2—CH_2—$N(C_2H_5)_2$ — și picratul lui	130—131/ 0,001mm	125	solubil în apă, acetonă și alcool
CH_3 —CH—CH_2—CH_2—CH_2—$N(C_2H_5)_3^+Cl^-$		99	solubil în apă și alcool
CH_3 —CH—CH_2—CH_2—CH_2—$N(C_2H_5)+ I^-$		115	solubil în apă și alcool



CH_3 —CH—CH_2·CH_2·CH_2·$N(C_2H_5)_2$ — și picratul lui	144—145 /0,01mm	110—111	solubil în apă, acetonă și alcool
CH_3 —CH·CH_2·CH_2·CH_2·$N(C_2H_5)_3^+Cl^-$		168	solubil în apă și alcool
CH_3 —CH·CH_2·CH_2·CH_2·$N(C_2H_5)_3^+I^-$		137	solubil în apă și alcool



—CH_2—CH_2—OH	139—141 /0,01mm		solubil în apă
—CH_2—CH_2—CH_2—OH	141—143 /0,01mm		solubil în apă
CH_3 —CH_2—CH—CH_2·OH	121—122 /0,02mm		solubil în apă
—CH_2·OH —CH—CH—CH_3	138—141 /0,01mm		solubil în apă
OH —CH_2—C—CH_2—CH_2—CH_3 CH_3		68— 69	solubil moderat în apă
CH_2OH —CH—CH_2—C_6H_5		128—129	insolubil în apă
CH_3 OH —CH—CH—C_6H_5		132—133	insolubil în apă
—CH_2—CH_2—$COOC_6H_5$		78	insolubil în apă
—CH_2—CH_2—CH_2—$COOC_6H_5$		50	insolubil în apă
$COOC_6H_5$ —CH_2—CH—CH_3		68— 67	
CH_3 $COOC_6H_5$ —CH—CH—CH_3		90	insolubil în apă
$CH_2COOC_6H_5$ —CH CH_2—C_6H_5		96— 97	insolubil în apă
CH_3 $COOC_6H_5$ —CH—CH C_6H_5		103	insolubil în apă
—CH_2—CH_2·Br		66— 67	insolubil în apă, solubil în cloroform și alcool
—CH_2—CH_2—CH_2·Br		25— 26	insolubil în apă, solubil în cloroform și alcool
Br —CH_2—CH—CH_3		55	insolubil în apă, solubil în cloroform și alcool
CH_3 Br —CH—CH—CH_3	113—115 /0,01mm		
Br —CH_2—C—CH_2—CH_2—CH_3 CH_3		87	insolubil în apă, solubil în cloroform și alcool
—CH_2—CH_2—I		69	insolubil în apă, solubil în cloroform și alcool
CH_3 —CH—CH_2·CH_2·CH_2·$N(C_6H_5)_2$ — și picratul lui	145—147/ 0,005mm	119—120	solubil moderat în apă
—CH_2—CH_2—$N(C_6H_5)_2$ — și picratul lui	110—111/ 0,01mm	118	solubil în apă insolubil în apă, solubil în acetonă și alcool
—CH_2—CH_2—$N(C_2H_5)_3\overline{Cl}$		224—225	solubil în apă și alcool
—CH_2—CH_2—$N(C_2H_5)_3\overline{Br}$		183—184	solubil în apă și alcool
—CH_2—CH_2—$N(C_2H_5)_3\overline{I}$		158	solubil în apă și alcool
CH_3 —CH—CH_2—CH_2—CH_2—$N(C_2H_5)_3\overline{Cl}$		133	solubil în apă și alcool
CH_3 —CH—CH_2—CH_2—CH_2—$N(C_2H_5)_3\overline{I}$		148—150	solubil în apă și alcool

Bibliografie

1. Mustapha, A. Chem. Rev., **54**, 1954, p. 206.
2. Helfrich, B. și colab., Liebigs Ann. Chem., **657**, 1962, p. 79; **651**, 1962, p. 17 și comunicare particulară.
3. Erman, W. F. și Kretchmar, H. C. J. Org. Chem., **26**, 1961, p. 4841.
4. Doss, S. H. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **72**, 1972, p. 341; Chem. and Ind., 1971, p. 961; Helferich, B. și Doss, S.H. Liebigs Ann. Chem., **756**, 1972, p. 170; Doss, S.H. Rev. Roumaine Chim., **17**, 1972, p. 1611; **20**, 1975, p. 241.
5. Zeid, I. și Ismail, I. J. Prakt. Chem., **314**, 1972, p. 367.
6. Rao, C. N. R. Chemical Application of Infra-red Spectroscopy, Academic Press, New York, 1963, p. 296.
7. Doss, S. H. Rev. Roumaine Chim., **17**, 1972, p. 905.
8. Doss, S. H. în curs de publicare.
9. Schulten, H. R., Beckey, H. B., Eckhardt, G. și Doss, S. H. Tetrahedron, **29**, 1973, p. 3861.
10. Snatzke, G. și Doss, S. H. Tetrahedron, **28**, 1972, p. 2539; Doss, S. H. și Snatzke, G. lucrare nepublicată.
11. Helferich, B. și Doss, S. H. Liebigs Ann. Chem., **747**, 1971, p. 107.
12. O'Connell, A. M. și Maslen E. N. Acts Cryst., **22**, 1967, p. 134.
13. Bartell, L. S. Tetrahedron, **17**, 1962, p. 177.
14. Cruickshank, D. W. J. Chem. Soc., 5486, 1961.
15. Schomaker, V. și Stevenson, D. P. J. Amer. Chem. Soc., **63**, 1941, p. 37.
16. * * * International Union of Pure and Applied Chemistry, Nomenclature of Organic Chemistry, Butterworths, London 1965, p. 171—2.
17. Helferich, B. și Hermann, K. H. Liebigs Ann. Chem., **651**, 1962, p. 33.
18. Jongh, D. C. J. Org. Chem., **37**, 1972, p. 2152.
19. Flugel, F., Bente, D. și Itil, T. Deutsch. Med. Waschr., **85**, 1960, p. 2, 199.
20. Hayshi, S., Veki, H., Sako, Y., Ashimura, T., Hayashiand, K. și Takase, K. Kumamot Pharm. Bull., **5**,**51**, 1962, p. 327.
21. Zeldin, P. E. și colab. Cancer Res., **35**, 1975, p. 1445.
22. Hackett, L. P. și Dusci, L. J. Clin. Chim. Acta, **66**, 1976, p. 443.
23. Burckhardt Helferich, Ludwig Bettin și Doss, H. S. Liebigs Ann. Chem. **741**, 1970, p. 139.
24. Burckhardt Helferich și Doss, S. H. Liebigs Ann. Chem. **756**, 1972, p. 170.
25. Doss, S. H. rezultate nepublicate.

* * *

ALFRED SZABO

Mecanismul oxidării alcoolului metilic la aldehidă formică în prezența catalizatorilor MoO_3—Fe_2O_3

D.C. 542.943.7:547.261

The aim of the present work is to study the phase composition of the MoO_3—Fe_2O_3 catalysts in oxidate and reduced states. Some contributions of the mechanism for oxidation of methanol to formaldehyde reaction has been made on the basis of electrical conductivity measurements as well as the EPR and IR spectra of the catalysts. The reactivity of the lattice oxigen were establised.

Activității catalizatorilor micşti îi este consacrată o literatură extrem de vastă, însă numai într-un număr limitat de lucrări, activitatea lor este corelată cu compoziția de fază şi cu modificările pe care le suferă catalizatorul în timpul funcționării lui [1—4]. Cercetînd literatura de specialitate, se poate ajunge la concluzia că procesul catalitic decurge la limita de separare a două faze solide.

Necesitatea desfăşurării în condiții optime a reacției de oxidare a alcoolului metilic la aldehidă formică a determinat efectuarea unor studii în urma cărora să se obțină o ecuație cinetică simplă şi cît mai generală [5, 6]. Procesul de oxidare a alcoolului metilic în fază eterogenă, în prezența catalizatorilor oxizi, este dificil de înțeles fără cunoaşterea mecanismului elementar al oxidării, a legilor fundamentale care guvernează acest proces şi a treptelor determinante de viteză.

Mulți autori [7—9], cercetînd diferiți catalizatori oxizi, au stabilit o corelație între proprietățile electronice, magnetice şi gradul de oxidare al cationilor ce intră în compoziția catalizatorilor şi activitatea lor catalitică în reacția de oxidare a alcoolului metilic. Pe baza observațiilor acestor autori se poate sugera faptul că amestecul reactant poate provoca în timpul reacției modificări în compoziția fazei active a catalizatorului. Compoziția fazei active a unui catalizator poate fi controlată de compoziția amestecului reactant şi influența acestuia din urmă poate fi atît de puternică încît să modifice activitatea şi selectivitatea catalizatorului [10—12].

Dixon şi colaboratorii [13] au arătat că oxizii micşti MoO_3—Fe_2O_3 prezintă o posibilitate excelentă pentru cercetarea minuțioasă a mecanismului procesului de oxidare.

Din cercetarea literaturii de specialitate referitoare la mecanismul de oxidare a alcoolului metilic în prezența catalizatorilor oxizi, se constată că opiniile sînt diferite. Unii autori [14—16] susțin că oxigenul din rețeaua catalizatorilor oxizi participă în procesul catalitic, în timp ce alții, [17, 18] contestă această idee.

Pornind de la ipoteza că atît compoziția de fază, cît şi proprietățile fizice ale catalizatorilor MoO_3—Fe_2O_3 se pot corela cu proprietățile catalitice ale acestora, autorii şi-au propus abordarea unui studiu sub acest aspect, întrucît consideră că studiul catalizatorilor aflați în stare oxidată şi în stare redusă reprezintă un factor esențial în elucidarea mecanismului reacției de oxidare a alcoolului metilic.

Partea experimentală

Dintre catalizatorii pe bază de MoO_3—Fe_2O_3 au fost selectați cei mai reprezentativi pentru studiul propus (tabelul 1). Prepararea catalizatorilor, precum şi studiul activității acestora face obiectul unor lucrări anterioare [19, 20]. Studiul catalizatorilor s-a realizat cu metodele de conductibilitate electrică, difracție de raze X, spectroscopie RES şi spectroscopie în IR.

Determinările de conductibilitate electrică au fost efectuate asupra unor tablete de catalizator de dimensiuni cunoscute, cu ajutorul unei instalații realizate în cadrul laboratorului de cataliză.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A CATALIZATORILOR

Nr. crt.	$R = \frac{Mo}{Fe}$	MoO_3, %	Fe_2O_3, %
1	0,84	60,30	39,70
2	1,50	72,97	27,03
3	3,27	85,48	14,52

Pentru obținerea difractogramelor s-a folosit un difractometru TUR M61 care utilizează radiația K_α a unui anticatod de cupru, filtrată printr-un filtru de nichel.

Determinările de spectroscopie RES au fost efectuate cu un spectrometru RES-IFA-București.

Determinările de difracție a razelor X şi spectroscopie RES au fost efectuate asupra unor pulberi

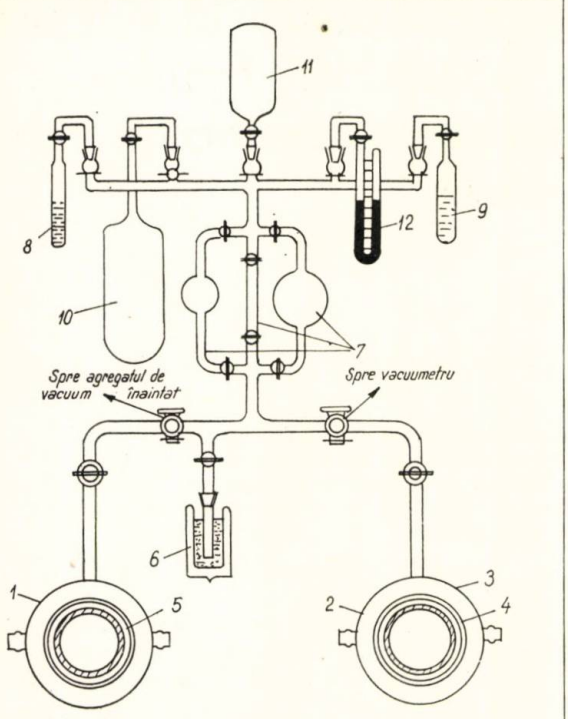


Fig. 1. Celule în IR combinate pentru studii de sorbție:
1 — celula cu probă; *2* — celula de referință; *3* — inel de răcire; *4* — tub de cuarț; *5* — suport pentru probă; *6* — trapă de răcire; *7* — linii de dozare; *8* — fiolă cu alcool metilic; *10,11* — fiole cu oxigen; *12* — manometru cu mercur.

de catalizator aflate în stare oxidată și a aceloraşi pulberi reduse în prealabil cu vapori de alcool metilic antrenați cu azot (debit de N_2 0,25 l/min), timp de trei ore la temperatura de 300°C. După degazarea la vacuum (10^{-5} torri) și răcirea probelor, spectrele au fost înregistrate la temperatura camerei.

Determinările de spectroscopie în IR au fost efectuate cu un spectrofotometru UR-20 Carl Zeiss-Jena, utilizînd o celulă specială. Ansamblul de lucru (fig. 1) este conceput în așa fel, încît sistemul este menținut continuu în spectrofotometrul în I.R., fiind racordat la o instalație de vacuum înaintat (10^{-5} torri), presiunea măsurîndu-se cu ajutorul unui vacuumetru Penning Pirani. Determinările au fost efectuate asupra unor tablete de catalizator avînd diametrul de 20 mm și grosimea de 0,2 mm. Pregătirea probelor pentru măsurători s-a realizat prin menținerea lor timp de două ore la temperatura de 400°C și la un vacuum de 10^{-5} torri. Imediat după degazare și deshidratare, a urmat oxidarea probei la 400°C cu oxigen sau reducerea ei la 300°C cu vapori de alcool metilic. După răcirea probei sub vacuum pînă la temperatura camerei, s-a înregistrat spectrul probei în stare oxidată sau în stare redusă.

Rezultate și discuții

Pentru a aprecia modul de acțiune a catalizatorilor, s-a urmărit variația conductibilității electrice la temperatură constantă (300°C) în mediu de azot, vapori de alcool metilic antrenați cu azot și aer. În aceste determinări toți catalizatorii s-au comportat la fel, deosebindu-se doar valoarea saltului de conductibilitate electrică. Pentru exemplificare în figura 2 se prezintă o astfel de diagramă. După stabilizarea conductibilității electrice a catalizatorului în mediu de azot, schimbarea mediului cu vapori de alcool metilic antrenați de azot duce la o creștere rapidă a conductibilității, care după un timp se stabilizează. Dacă se schimbă din nou mediul, introducînd aer se constată o scădere bruscă a conductibilității electrice care, conform criteriului lui Heckelsberg [21], ar trebui să se stabilizeze la o valoare mai scăzută decît în cazul azotului. Aceasta însă nu se constată experimental, probabil, datorită unei reoxidări incomplete a catalizatorului.

Valorile crescute ale conductibilității electrice în mediu de alcool metilic, față de cele obținute în azot și aer, se explică prin aceea că în urma contactului alcoolului metilic cu catalizatorul — semiconductor de tip N — acesta își îmbogățește concentrația în electroni liberi. Această constatare experimentală nu se poate explica decît dacă se admite că prin contactul alcoolului metilic cu catalizatorul se produce reacția de oxidare a alcoolului metilic, cu consumul oxigenului din rețea, iar prin desorbția aldehidei formate se eliberează doi electroni. În gazele obținute după celula de conductibilitate electrică se constată prezența aldehidei formice, ceea ce confirmă cele menționate. În consecință, ca primă etapă a reacției de oxidare a alcoolului metilic la aldehidă formică se poate considera formarea aldehidei pe seama oxigenului din rețeaua catalizatorului, acesta din urmă reducîndu-se:

$$Cat_{ox} + CH_3OH \rightarrow CH_2O + H_2O + Cat_{red}$$

După introducerea aerului, scăderea conductibilității electrice se explică prin consumul de electroni liberi din banda de conducție a catalizatorului, realizat de oxigenul din aer, care, reintrînd în rețea, regenerează (oxidează) catalizatorul:

$$Cat_{red} + O_2 \rightarrow Cat_{ox}$$

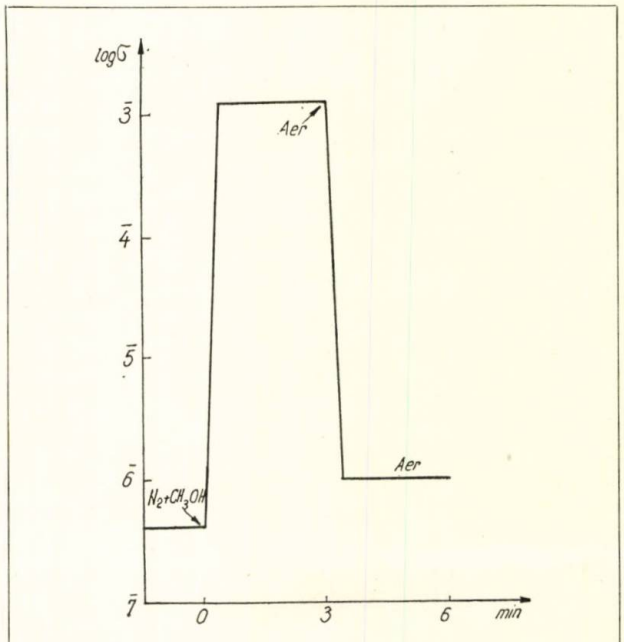


Fig. 2. Izoterma de conductibilitate electrică în timp în funcție de mediul de determinare la 300°C pentru catalizatorul 2.

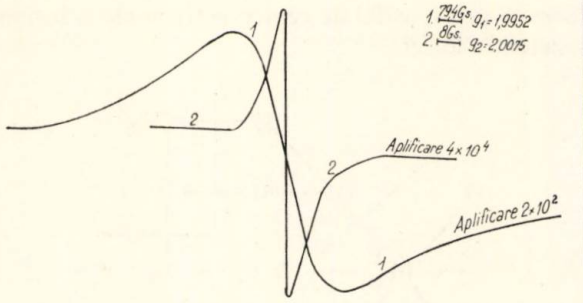


Fig. 3. Semnale RES prezentate de catalizatorul 2:
1 — aflat în stare oxidată; *2* — aflat în stare redusă.

Repetînd aceste etape, mecanismul de reducere şi reoxidare a catalizatorului rămîne acelaşi. Deoarece reacţia se realizează în prezenţa aerului şi a alcoolului metilic, se consideră că reacţia globală este constituită din cele două etape care se petrec rapid şi succesiv.

Este cunoscut faptul că ionul de molibden hexavalent este diamagnetic. Deoarece acest ion nu are electroni în stratul 4d, el nu poate da semnal RES. Oxidul de fier cînd este în exces în catalizator se află sub forma modificaţiei α, care la temperatura camerei este antiferomagnetic, deci dă un semnal atît de larg încît nu poate fi pus în evidenţă.

Din semnalele RES prezentate în figura 3 se observă că în cazul catalizatorilor micşti se obţine un semnal simetric cu un factor *g* apropiat de valoarea 2. Factorul *g* al acestor semnale este apropiat de valoarea factorului *g* pentru electronul liber, iar simetria semnalului atestă izotropicitatea factorului *g*, ceea ce permite să se tragă concluzia că semnalul observat este condiţionat de formarea unei combinaţii între oxidul feric şi trioxidul de molibden, molibdatul normal de fier, ale cărui linii caracteristice (3,46; 3,34; 3,25; 2,89; 2,16; 4,07) se găsesc în difractogramele obţinute pentru catalizatorii studiaţi.

Mecanismul reacţiei de oxidare a alcoolului metilic la aldehidă formică, dacă este un mecanism de oxido-reducere prin intermediul oxigenului din reţeaua catalizatorului, presupune o variaţie a valenţei cationilor din catalizator. După cum s-a arătat, catalizatorii micşti, printre care şi molibdatul de fier, prezintă un semnal RES intens, care a fost atribuit ionilor Fe^{3+} din molibdatul respectiv. În cazul probelor reduse s-a observat dispariţia sau o scădere puternică a intensităţii semnalului RES caracteristic ionilor ferici din molibdatul de fier, din cauza reducerii lor la ioni feroşi. Această reducere a fost pusă în evidenţă prin determinările de spectroscopie Mössbauer [22, 23]. Totodată, apare un alt semnal mai puţin intens decît primul, cu lărgimea de aproximativ 10 Gs (fig. 3). Deoarece prin această metodă ionul feros nu poate fi pus în evidenţă la temperatura camerei, din cauza timpului scurt de relaxare spin-reţea [24], semnalul a fost atribuit prezenţei molibdenului într-o stare de oxidare inferioară. Din studiul în condiţii asemănătoare a oxidului de molibden redus, precum şi al molibdatului de aluminiu, care are o structură cristalină asemănătoare cu a molibdatului de fier, Gesmundo şi colaboratorii [25] obţin rezultate analoage cu cele obţinute de autorii acestui studiu.

Aceste rezultate duc la ipoteza existenţei în catalizatorii reduşi a ionilor de molibden într-o stare de valenţă inferioară. Din datele existente în literatura de specialitate [26, 27] reiese faptul că la reducerea oxidului de molibden este foarte puţin probabilă apariţia altor ioni de molibden, în afară de Mo^{5+} şi Mo^{4+}. Luînd în considerare datele din literatură citate, se poate afirma că starea de valenţă inferioară a molibdenului sesizată în probele reduse se datoreşte ionilor Mo^{5+}. Semnalul RES datorat ionilor Mo^{5+} apare numai în cazul probelor a căror reducere s-a continuat după constatarea trecerii totale a ionilor ferici în feroşi [23]. După reoxidarea probelor cu aer la temperatura de 400°C, semnalul datorat ionilor Mo^{5+} dispare şi reapare semnalul iniţial. Cele menţionate sînt susţinute şi de determinările de difracţie a razelor X pentru probele reduse, în care sînt prezente liniile caracteristice molibdatului feros (2,88; 3,22; 2,10; 1,68) şi ale unui oxid de molibden nestoichiometric Mo_4O_{11} (3,75; 3,49; 3,40). Liniile molibdatului feric lipsesc, ceea ce arată că acesta a fost redus total la molibdat feros.

Urmărind cu ajutorul spectroscopiei în IR modificările în compoziţia de fază a catalizatorilor MoO_3—Fe_2O_3 aflaţi în stare oxidată şi redusă, se obţin spectrele prezentate în figura 4. Se vor lua în discuţie numai două benzi în IR (845 şi 970 cm^{-1}), caracteristice molibdatului feric. În spectrele în IR ale catalizatorilor reduşi scade foarte mult sau dispare total banda de la 845 cm^{-1}, iar cea de la 970 cm^{-1} dispare total. În schimb apare o bandă nouă la 915—920 cm^{-1}, caracteristică molibdatului feros [28]. În spectrul

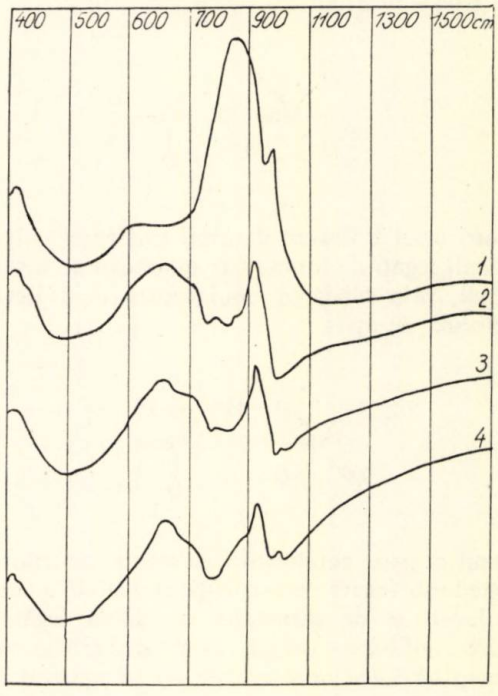


Fig. 4. Spectre în IR:
1 — catalizatorul doi în stare oxidată iar ceilalţi catalizatori în stare redusă; *2* — catalizatorul 1; *3* — catalizatorul 2; *4* — catalizatorul 3.

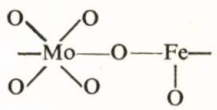
catalizatorului 2 aflat în stare redusă mai apare o bandă la 1 000 cm^{-1}, datorată vibrației octaedrului (MoO_6), care arată că prin reducerea molibdatului feric la molibdatul feros în compoziția de fază a catalizatorului apare MoO_3:

$$Fe_2(MoO_4) \xrightarrow[CH_3OH]{\text{reducere}} 2\ FeMoO_4 + MoO_3 + CH_2O + H_2O$$

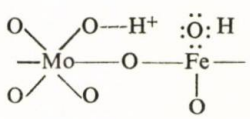
Dacă se reoxidează catalizatorul se obține spectrul în IR indentic cu al catalizatorului inițial, aflat în stare oxidată.

Din studiul acidității catalizatorilor [29], se constată că în cazul acestora, în funcție de starea de oxidare în care se găsesc, există ori centri acizi de tip Brönsted și Lewis, ori numai centri acizi Lewis. Este cunoscut faptul că un număr de catalizatori oxizi utilizați în oxidarea catalitică a diferitor substanțe organice conțin întotdeauna o anumită cantitate de hidrogen legat, care poate fi greu eliminat chiar prin tratament termic la vacuum. Această constatare este valabilă și în acest caz deoarece probele supuse determinărilor au fost degazate la 400°C și 10^{-5} torri. N o v a k o v a și colaboratorii [30] arată că în cazul acestor tipuri de catalizatori hidrogenul este atît de intim legat, încît nu poate fi supus schimbului cu deuteriu decît la temperaturi ridicate. De asemenea, există dovezi experimentale în literatura de specialitate [30, 31], care arată influența hidrogenului legat asupra selectivității catalizatorilor pe bază de MoO_3—Fe_2O_3 în procesul de oxidare.

Ținînd seamă că în catalizatorii pe bază de MoO_3—Fe_2O_3 faza activă este molibdatul normal de fier, se poate propune existența în catalizatori a unor centri activi în care molibdenul hexavalent se leagă de fierul trivalent printr-un atom de oxigen.

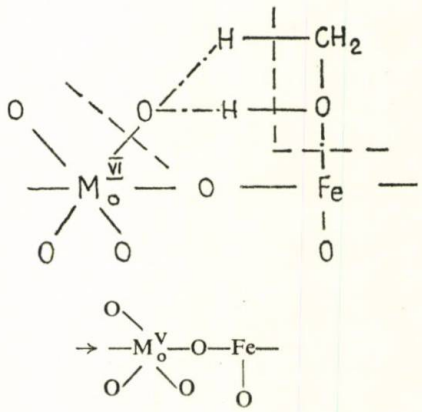


Centri acizi Brönsted datorați existenței oxigenilor marginali legați de atomul de molibden se formează, probabil, prin blocarea unui centru acid Lewis de o moleculă de apă:



În cazul acestor catalizatori existența centrilor acizi Brönsted este legată de existența prealabilă a centrilor acizi Lewis și de caracterul de dublă legătură al legăturii molibden—oxigen marginal. Trebuie să presupunem că între numărul de centri acizi Brönsted și Lewis, în funcție de tratamentul termic al catalizatorilor, se stabilește un anumit echilibru care asigură performanța bună a acestora în reacția de oxidare a alcoolului metilic la aldehidă formică.

Adsorbția alcoolului metilic și formarea aldehidei formice pe un astfel de centru activ poate fi formulat schematic astfel:



Prin această schemă se sugerează pierderea unui oxigen marginal legat de molibdenul hexavalent și trecerea acestuia în molibden pentavalent. Deci, compoziția de fază inițială a sistemului catalitic $Mo^{6+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ se modifică în urma interacțiunii cu alcoolul metilic pe baza unui proces redox, ca urmare a oxidării alcoolului metilic la aldehidă formică și a reducerii corespunzătoare a Mo^{6+} la Mo^{5+}.

Valorile mari de activitate și stabilitate în timp ale catalizatorilor se pot atribui formării unui sistem redox intern de tipul:

$$Fe^{3+} + Mo^{5+} \rightarrow Fe^{2+} + Mo^{6+}$$

care regenerează ionii de molibden hexavalent activi din punct de vedere catalitic, iar ionii Fe^{2+} sînt reoxidați la Fe^{3+} de oxigenul din aer.

Referindu-ne la cationii participanți, se poate scrie:

$$CH_3OH + Mo^{6+} \rightarrow CH_2O + H_2O + Mo^{5+}$$

$$Mo^{5+} + Fe^{3+} \rightarrow Mo^{6+} + Fe^{2+}$$

$$Fe^{2+} + O_2 \rightarrow Fe^{3+}$$

În concluzie, se poate considera că oxidarea alcoolului metilic la aldehidă formică pe catalizatori oxizi micști se realizează după un mecanism de oxido-reducere prin intermediul oxigenului din rețeaua catalizatorului, care presupune două etape:

a) reacția dintre catalizator și alcoolul metilic, în care oxidarea alcoolului implică reducerea unei faze din catalizator cu pierdere de oxigen;

b) reacția dintre catalizatorul redus și oxigenul din aer ceea ce duce la reoxidarea catalizatorului la starea inițială.

Trebuie menționat faptul că acest mecanism este aplicabil numai în cazul catalizatorilor oxizi metalici simpli și micști, care conțin metale ce pot exista în diferite stări de oxidare.

Bibliografie

1. K o l o v e r t n o v, G. D., B o r e s k o v, G. K., D z i s k o, V. A., P o p o v, B. I., T a r a s o v a, D. V. și B e l u g h i n a, G. G. Kin. Kataliz, 6, 1965, p. 1052.
2. K r î l o v, O. V. și M a r g o l i s, L. Ya. Kin. Kataliz. 11, 1970, p. 432.
3. H a b e r, J. Proc. Conf. Chemistry and Uses of Molybdenum 1973. Climax Molybdenum Co. London 1974, p. 146.
4. T r i f i r o, F., C a p u t o, G. și V i l l a, P. L. Proc. Conf. Chemistry and Uses of Molybdenum 1973. Climax Molybdenum Co. London 1974, p. 169.

5. Jiru, P., Wichterlowa, B. şi Tichy, J. Proc. Intern. Congr. Catalysis 3rd, Amsterdam 1964. North-Holland Publ. Co **1**, 1965 p. 199.
6. Dente, M., Poppi, R. şi Pasquon, I. Chim. Ind, **46**, 1964, p. 1326.
7. Teichner, S. J. J. Catalysis, **4**, 1965, p. 742.
8. Maksimovskaia, R. J., Anufrienko, V. F. şi Kolovertnov, G. D. Kin. Kataliz, **9**, 1968, p. 1186.
9. Bhattacharyya, S. K. şi Mahanti, P. J. Catalysis, **20**, 1971, p. 10.
10. Popov, B. I., Artamonov, E. V., Liando, V. A. şi Sazonov, L. A. Kin. Kataliz, **9**, 1968, p. 278.
11. Gesmundo, F., Lorenzelli, V., Passerone, A., Rossi, P. F. şi Pernicone, N. Rend. Accad. Naz. Lincei, **45**, 1968, p. 368.
12. Pasquon, I., Trifiro, F. şi Caputo, G. Chim. Ind. **55**, 1973, p. 168.
13. Dixon, J. K. şi Longfield, J. E. Catalysis, **7**, 1960, p 231.
14. Winter, E. R. S. Adv. Catalysis, **10**, 1958, p. 196.
15. Popovski, V. V., Boreskov, G. K. şi Muzikantov, V. S. Zhur. fiz. Khim., **35**, 1959, p. 628.
16. Trifiro, F., Notarbartelo, S. şi Pasquon, I. J. Catalysis, **22**, 1971, p. 324.
17. Vasiliev, V. N., Elovici, S. Yu. şi Margolis, L. Ya. Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R., **101**, 1955, p. 703.
18. Roiter, V. A. şi Iusa, V. A. Kin. Kataliz, **3**, 1962, p. 343.
19. Popescu, A., Szabo, A. şi Nicolescu, V. I. Rev. Chim. (Bucureşti), **17**, 1966, p. 602.
20. Popescu, A., Szabo, A. şi Nicolescu, V. I. Analele Univ. Buc. Ser. St. Naturii-Chimie, **15**, nr. 2, 1966, p. 93.
21. Heckelsberg, L. F., Bailey, G. C. şi Clark, A. J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 1373.
22. Popescu, A., Szabo, A. şi Hobert, H. Rev. Roumaine Chim., **16**, 1971, p. 869.
23. Popescu, A., Szabo, A. şi Arnold, D. Rev. Roumaine Chim., **16**, 1971, 1885.
24. Alger, R. S. Electron Paramagnetic Resonance. Interscience Publ. Co. N. Y., London, Sydney, 1968, p. 43.
25. Gesmundo, F., Pernicone, N. şi Rossi, R. F. Rend. Accad. Naz. Lincei, **46**, 1969, p. 436.
26. Hegedüs, A. J., Sasvari, K. şi Neugebauer, J. Z. anorg. Chem., **293**, 1957, p. 56.
27. Masson, J., Delmon, B. şi Nechtschein, J. Compt. Rend., **266**, 1968, p. 1257.
28. Trifiro, F., DeVecchi, V. şi Pasquon, I. J. Catalysis, **15**, 1969, p. 8.
29. Popescu, A., Szabo, A. şi Fink, P. Rev. Roumaine Chim., **17**, 1972, p. 511.
30. Novakova, J., Jiru, P. şi Zawadil, V. Coll. Czech. Chem. Comm, **32**, 1967, p. 2439.
31. Jiru, P. şi Novakova, J. Discuss. Faraday Soc., **41**, 1966, p. 307.

* * *

recenzie

C. D. HONTI: The Nitrogen Industry. Part. 2. **Industria azotului.** Partea 2-a. Ed. Akadémiai Kiado, Budapesta, 1976, 538 pag.

Lucrarea este compusă din două părţi şi reprezintă o vastă monografie privind industria compuşilor cu azot.

Partea 1 tratează principalele procese tehnologice privind fabricarea amoniacului, a acidului azotic şi a îngrăşămintelor cu azot.

Partea a 2-a (vol. 4—9) conţine o serie de date legate de construcţia, exploatarea şi întreţinerea utilajelor de bază specifice industriei azotului, precum şi aspecte mai importante legate de automatizarea şi conducerea optimală a proceselor tehnologice. În final sînt prezentate unele probleme de perspectivă privind dezvoltarea şi perfecţionarea proceselor de fabricaţie.

În volumul 4 sînt prezentate date privind funcţionarea, construcţia, amplasarea şi exploatarea diverselor tipuri de compresoare şi pompe. Se prezintă date comparative privind performanţele acestora şi se analizează principalele avantaje şi dezavantaje legate de exploatarea lor.

În volumul 5 sînt analizate o serie de procedee şi tipuri de instalaţii specifice industriei azotului. Astfel, în capitolul 5.1. sînt descrise procedeele mai importante de separare a gazelor (inclusiv a aerului) prin răcire la temperaturi joase. În capitolele 5.2 şi 5.3. sînt descrise utilajele care funcţionează la presiune medie, respectiv înaltă, analizîndu-se caracteristicile generale şi particularităţile constructive ale acestora. Se prezintă, de asemenea, date privind construcţia şi exploatarea utilajelor.

În capitolele volumului 6 sînt prezentate problemele de bază ale alimentării instalaţiilor cu energie electrică, insistîndu-se asupra performanţelor şi a condiţiilor de exploatare a diverselor tipuri de motoare electrice (sincrone, asincrone), precum şi asupra condiţiilor şi a normelor de alimentare cu energie electrică în condiţii de securitate şi randament energetic ridicat.

Volumul 7 consacrat ingineriei sistemelor şi optimizării proceselor, se ocupă de problemele legate de colectarea şi selectarea informaţiilor şi luarea deciziilor.

În capitolul 7.1 sînt analizate metodele generale de control (integral, diferenţial), precum şi dispozitivele de control (mecanic, hidraulic, electronic, pneumatic etc.).

În capitolul 7.2 sînt prezentate principalele aparate de măsură şi control a diverşilor parametri tehnologici (temperatură, presiune, debit, compoziţia gazelor etc.) insistîndu-se asupra tehnicii de măsurare şi utilizării computerului. Ultimul capitol (7.3) este destinat problemelor de optimizare şi modelare. Se analizează, atît optimizarea proiectării utilajelor, cît şi optimizarea conducerii proceselor tehnologice în diverse regimuri de lucru.

În volumul 8 se analizează sumar problema secvenţei deciziilor ce trebuie luate (pe baza studiului tehnico-economic) privind amplasarea şi utilarea complexă a fabricilor, conexiunea dintre secţii, depozitarea şi transportul etc. Se prezintă o serie de reguli generale pentru asigurarea funcţionalităţii optime a unităţilor productive, făcîndu-se în acest sens analiza unei unităţi pentru fabricarea compuşilor cu azot.

În volumul 9 sînt prezentate tendinţele de viitor în domeniul fabricării compuşilor cu azot. Se analizează perspectivele utilizării energiei nucleare, a tehnicii plasmei etc.

Prin conţinutul său, ca şi prin modul de prezentare, lucrarea se adresează unui cerc larg de lucrători din domeniul industriei compuşilor cu azot, putînd fi consultată şi de studenţii şi doctoranzii care se specializează în acest domeniu.

E. PINCOVSCHI

▲ ▲ ▲

ION UDREA
ELENA NICULESCU

Conversia monoxidului de carbon cu vapori de apă. Cinetica reacției pe catalizatori de Fe_2O_3—Cr_2O_3

D. C. 546.262–31:542.943

The aim of the present work is to establish the kinetic of steam process on $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ catalyst. The analysis of experimental datas emphasized the applicabilityd Temkin's equation to lower temperatures than those reported by the authors and to higher concentrations (up to 100%) of carbon monoxide in initial gaseous mixture. The oxidation-reduction state of surface during the reaction is discussed.

Conversia catalitică a monoxidului de carbon cu vapori de apă decurge conform reacției:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \quad \Delta H = 9{,}84 \text{ kcal/mol}$$

Avîndu-se în vedere importanța crescîndă a acestei reacții, în ultimele decenii, în literatura de specialitate au apărut numeroase studii referitoare la elucidarea mecanismului de reacție și a cineticii procesului catalitic [1—9]. Rezultatele prezentate nu reflectă o unitate de vedere, probabil, datorită naturii diferite a catalizatorilor utilizați și, mai ales, a stării suprafeței active, care determină în ultimă instanță natura și proprietățile complecșilor activați.

Conform mecanismului acceptat de cei mai mulți autori, reacția se realizează în două etape [10—14]:

$$K + H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H_2 + K[O]_{ads} \qquad (1)$$

$$K[O]_{ads} + CO \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} CO_2 + K \qquad (2)$$

unde K reprezintă centrii activi ai catalizatorului.

Reacția (1) constituie etapa de oxidare a suprafeței prin intermediul vaporilor de apă, care ulterior este redusă de oxidul de carbon, restabilind starea inițială a catalizatorului (2). Alternanța celor două reacții se produce fără apariția de faze noi în catalizator.

În stabilirea cineticii de reacție, conform mecanismului arătat, trebuie să se țină cont de o serie de factori care sînt legați de proprietățile intrinseci și extrinseci ale catalizatorului [12]. Un prim factor îl constituie modul de realizare a transferului de masă care, în funcție de proprietățile texturale (raza porilor, suprafața specifică, volum de pori) proprii catalizatorului și de condițiile de reacție (temperatură, presiune, concentrație de reactanți), poate să decurgă mai rapid (domeniul cinetic) sau mai lent (domeniul de difuziune), favorizînd și, respectiv, defavorizînd reacția.

La stabilirea etapei determinante de viteză concură și un al doilea factor — influența concentrației reactanților, privită, mai ales, din punctul de vedere al interacțiunilor specifice ale acestora cu suprafața. În acest sens, dinamica reacției presupune o deplasare reciprocă a unuia sau altuia dintre reactanți, odată cu variația presiunilor parțiale ale reactanților și produșilor de reacție, precum și a temperaturii. În aceste condiții, determinanta de viteză devine adsorbția reactantului cu presiunea parțială cea mai joasă. De asemenea, dacă desorbția unuia dintre produșii de reacție se face mai lent, ea devine etapă determinantă de viteză frînînd reacția și produsul, respectiv acționînd ca un inhibitor.

Ținînd cont de cele menționate, stabilirea cineticii de reacție, chiar și în cadrul aceluiași mecanism, devine o problemă dificilă, care duce la ecuații complicate cu aplicabilitate limitată la anumite sisteme catalitice.

Temkin și colaboratorii [13], pe baza mecanismului arătat, fără a lua în considerație o anume etapă determinantă de viteză, au găsit experimental pe catalizatori de Fe_2O_3—Cr_2O_3, în domeniul de temperaturi 390—483°C, următoarea ecuație cinetică:

$$r = k\, p_{H_2O} \left(\frac{p_{CO}}{A \cdot p_{H_2O} + p_{CO_2}} \right)^m \left(1 - K^{-1} \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}{p_{H_2O} \cdot p_{CO}} \right) \qquad (1)$$

unde:

p_i este presiunea parțială a componentei i;

K — constanta de echilibru, care conform etapelor prevăzute în mecanismul considerat are valoarea:

$$K = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} \cdot k_{-2}}$$

k_1, k_2, k_{-1}, k_{-2} — constante de viteză ale proceselor elementare;

A — constantă care reflectă nivelul redox al suprafeței considerat de autori ca factor esențial în realizarea mecanismului propus, fiind egal cu k_1/k^{-2};

m — constantă cu valori cuprinse între $0 < m < 1$.

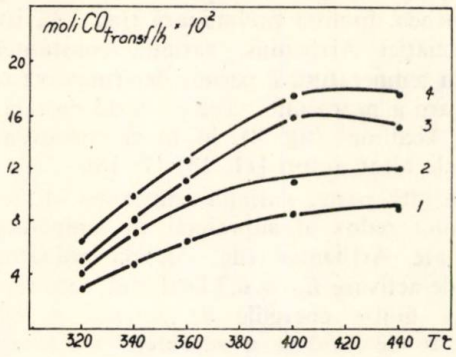


Fig. 1. Variaţia conversiei CO cu temperatura de reacţie pe catalizator de $Fe_2O_3-Cr_2O_3$.

Autorii consideră raportul $k_1k_2/k_{-1}k_{-2}$ ca fiind acelaşi pentru toate locurile suprafeţei eterogene.

În domeniul de temperatură studiat, autorii au constatat că $m = 1$, ceea ce corespunde unei concentraţii mici de vacanţe de oxigen pe suprafaţa catalizatorului.

Această lucrare reprezintă o confirmare a valabilităţii mecanismului şi cineticii Temkin la temperaturi inferioare celor semnalate de autor şi pentru concentraţii mari (pînă la 100%) de monoxid de carbon în amestecul gazos iniţial.

Studiul a permis, de asemenea, ca pe baza unor consideraţi asupra constantei de echilibru a procesului, realizat în condiţiile arătate, să se tragă o serie de concluzii referitoare la gradul redox al suprafeţei în timpul desfăşurării procesului.

Partea experimentală

S-a utilizat un catalizator de Fe_2O_3—Cr_2O_3, avînd compoziţia chimică similară celui industrial. Catalizatorul a fost activat timp de 12 ore la 400°C cu un amestec format din hidrogen, monoxid de carbon şi vapori de apă, la o viteză volumară de 600 h^{-1} şi la un raport H_2O/gaz = 2/1. Concentraţiile de monoxid de carbon şi hidrogen, cît şi temperatura au fost crescute progresiv.

Testele de activitate s-au efectuat într-o instalaţie de laborator în regim dinamic pe 5 cm^3 catalizator cu granulaţia de 1,5 mm, variind presiunea parţială a reactanţilor.

Monoxidul de carbon a fost diluat cu azot, compoziţia amestecului gazos la intrarea şi la ieşirea din reactor fiind analizată cromatografic.

Reacţiile s-au desfăşurat în domeniul de temperatură cuprins între 300 şi 440°C, la un timp de contact de 0,45 s şi la un raport abur/gaz = 2/1.

Rezultate şi discuţii

Activitatea catalizatorilor de Fe_2O_3—Cr_2O_3, exprimată în moli CO transformaţi /h în domeniul de temperaturi 320—440°C, pentru diverse concentraţii ale monoxidului de carbon în gazul iniţial este redată în figura 1. După cum se observă, pînă la 400°C toate curbele au un mers ascendent. Peste această temperatură se obţine un palier sau chiar o slabă micşorare a valorilor pentru concentraţii mari de CO în gazul iniţial (curbele *3* şi *4)*. Această comportare, remarcată la temperaturi mai ridicate, se datoreşte probabil impedimentelor difuzionale.

Dată fiind activitatea deosebită a catalizatorului studiat, în scopul elucidării mecanismului şi a cineticii de reacţie, din rezultatele obţinute au fost luate în considerare cele din domeniul de temperatură 320—360°C, pentru care, indiferent de concentraţia monoxidului de carbon în gazul iniţial, s-au obţinut valori mici ale conversiei.

Deoarece în condiţiile experimentale, termenul

$$1 - K^{-1}\frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}{p_{H_2O} \cdot p_{CO}}$$

este egal cu 1, el poate fi neglijat, astfel încît ecuaţia (1) devine:

$$r = k\frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}{A\,p_{H_2O} + p_{CO_2}} \qquad (2)$$

Ea poate fi utilizată la determinarea constantei de viteză k, cunoscînd valoarea vitezei de reacţie observate r. Aceasta a fost calculată din relaţia [15]:

$$r = \frac{1}{\tau}\,p_{CO_2} \qquad (3)$$

unde τ este timpul de contact şi p_{CO_2} — presiunea parţială a bioxidului de carbon.

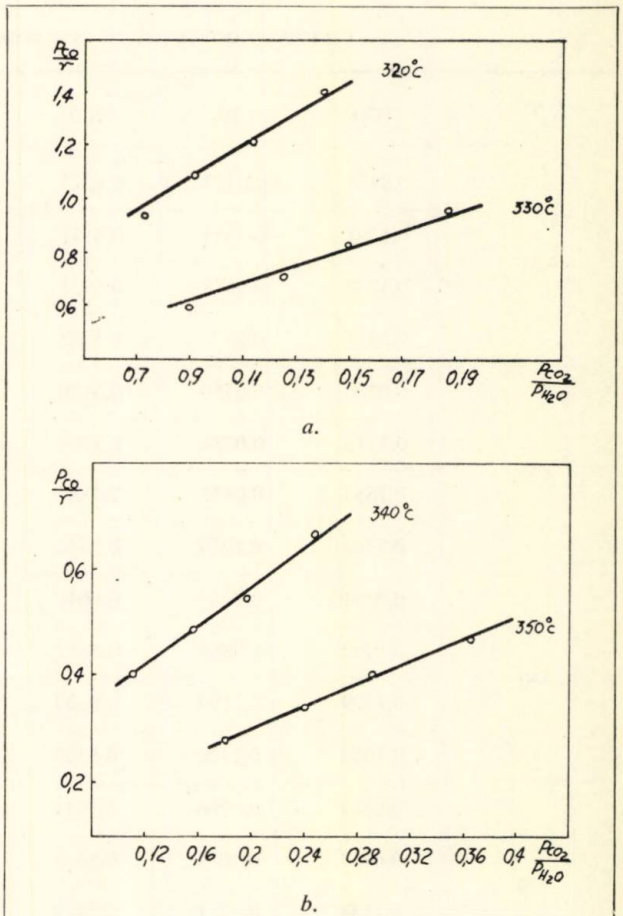


Fig. 2 a,b. Cinetica conversiei CO la diferite temperaturi de reacţie, în coordonatele ecuaţiei (4).

Ecuația (2) se transpune liniar în funcție de raportul p_{CO_2}/p_{H_2O} sub forma [16]:

$$\frac{p_{CO}}{r} = \frac{A}{k} + \frac{1}{k} \cdot \frac{p_{CO_2}}{p_{H_2O_2}} \quad (4)$$

Reprezentînd $p_{CO}/r = f(p_{CO_2}/p_{H_2O})$ la diverse temperaturi, se obțin drepte cu panta $1/k$ și ordonata la origine A/k (fig. 2 a, b).

Aplicînd metoda celor mai mici pătrate, s-au obținut valorile lui A și k pentru diverse temperaturi. Constantele A găsite sînt următoarele:

T °C	320	330	340	350
A	0,1772	0,1810	0,2200	0,2340

Pentru a verifica valabilitatea ecuației cinetice, valorile lui k obținute din panta dreptelor experimentale au fost confruntate cu cele calculate din ecuația (2), pornind de la valorile vitezelor observate și ale lui A rezultate din grafic.

După cum se observă, valorile constantelor de viteză determinate grafic pe baza rezultatelor experimentale și ale celor calculate după ecuația (2) prezintă o concordanță satisfăcătoare (tabelul 1).

O confirmare în plus apare și din reprezentările grafice ale lui $\lg \frac{r}{p_{H_2O}} = f\left(\lg \frac{p_{CO}}{Ap_{H_2O} + p_{CO_2}}\right)$. Faptul că panta dreptelor obținute este $\simeq 1$ verifică, de asemenea, ipoteza preliminară (fig. 3 a, b). Conform ecuației Arrhenius, variația constantelor de viteză cu temperatura a permis determinarea energiei de activare a procesului, care în cazul de față a fost de 32,3 kcal/mol (fig. 4), în bună concordanță cu rezultatele altor autori [11, 13, 17, 18].

Pe de altă parte, variația constantei A, respectiv a nivelului redox al suprafeței cu temperatura, în coordonate Arrhenius (fig. 5), dă valoarea unei energii de activare $E_A = 6,3$ kcal/mol, care reprezintă diferența dintre energiile de activare a reacțiilor elementare de oxidare a suprafeței cu bioxidul de carbon și, respectiv, cu apă.

Pe baza acestui considerent și conform mecanismului prezentat, știind că $A = k/k_{-2}$, unde k_1 și k_{-2} reprezintă constantele de viteză ale proceselor menționate, rezultă că:

$$k_{-2} = \frac{1}{A} \cdot k_1 \quad (5)$$

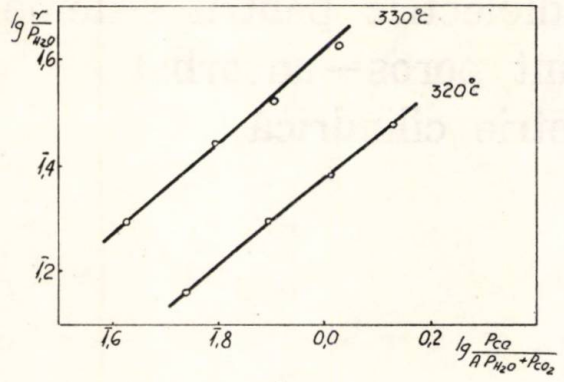
și, de exemplu, la 350°C, pentru care $A = 0,234$:

$$k_{-2} = \frac{1}{0,234} \cdot k_1 \quad (6)$$

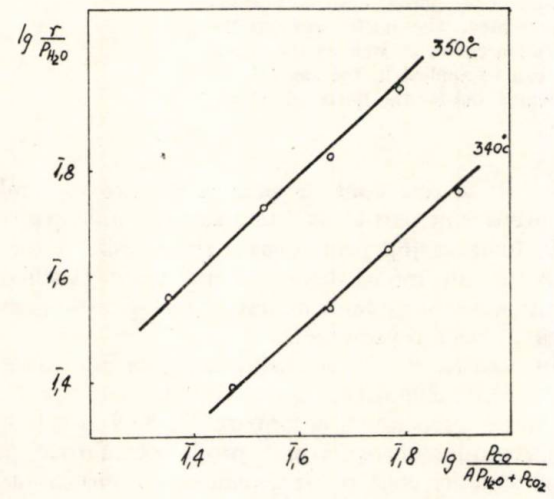
Tabelul 1

CINETICA CONVERSIEI CO CU VAPORI DE APĂ PE CATALIZATOR DE Fe_2O_3—Cr_2O_3

T, °C	p_{CO}	p_{CO_2}	p_{H_2O}	α	s^{r-1}	k, atm^{-1} s^{-1}	k, din grafic atm^{-1} s^{-1}
320	0,0825	0,0425	0,6275	0,3400	0,09142	0,2714	0,2215
	0,1291	0,0559	0,6141	0,3021	0,1202	0,2497	
	0,1750	0,0679	0,6021	0,2800	0,1461	0,2421	
	0,2475	0,0825	0,5875	0,2500	0,1774	0,2277	
330	0,0700	0,0550	0,6150	0,4400	0,1203	0,4647	0,3700
	0,1116	0,0734	0,5966	0,3970	0,1605	0,4373	
	0,1553	0,0873	0,5827	0,3600	0,1909	0,4067	
	0,2244	0,1056	0,5644	0,3200	0,2310	0,3790	
340	0,0591	0,0659	0,6041	0,5270	0,1465	0,8285	0,7700
	0,0962	0,0888	0,5812	0,4800	0,1974	0,7651	
	0,1329	0,1100	0,5600	0,4520	0,2445	0,7661	
	0,1980	0,1320	0,5380	0,4000	0,2939	0,6897	
350	0,0484	0,0766	0,5934	0,6130	0,1731	1,2988	1,0200
	0,0795	0,1055	0,5645	0,570	0,2384	1,2622	
	0,1155	0,1271	0,5429	0,524	0,2872	1,1639	
	0,1716	0,15116	0,5116	0,480	0,3579	1,1338	



a.



b.

Fig. 3 a,b. Determinarea constantei m din reprezentarea $\log \frac{r}{P_{H_2O}} = f \frac{p_{CO}}{Ap_{H_2O} + p_{CO_2}}$.

Deci, constanta de viteză de oxidare cu CO_2, k_{-2} este de 4,27 ori mai mare decît cea corespunzătoare reacţiei de oxidare cu vapori de apă, k_1.

De asemenea, din relaţiile:

$$K = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} \cdot k_{-2}}, \quad A = \frac{k_1}{k_{-2}}, \quad k = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-2}}$$

rezultă raportul constantelor vitezelor de reducere a suprafeţei cu monoxid de carbon, k_2 şi, respectiv, cu hidrogen, k_{-1}:

$$\frac{k_2}{k_{-1}} = \frac{K}{A} \qquad (7)$$

Pentru acelaşi exemplu, la 350°C, pe baza valorilor lui $K = 20{,}34$ [19] şi $A = 0{,}234$, din datele experimentale se ajunge la constatarea că, la concentraţii egale de monoxid de carbon şi de hidrogen, monoxidul de carbon reduce suprafaţa de 87 de ori mai repede decît hidrogenul.

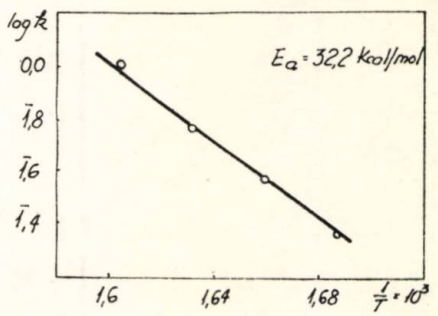


Fig. 4. Determinarea energiei aparente de activare a procesului E_a, din variaţia constantei de viteză k, cu temperatura de reacţie.

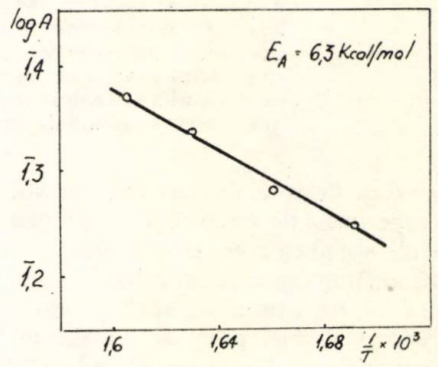


Fig. 5. Determinarea energiei de activare E_A din variaţia constantei A cu temperatura de reacţie.

În acest mod, prin studiul mecanismului şi al cineticii de reacţie se pot obţine informaţii asupra gradului de oxidare şi de reducere a suprafeţei chiar în timpul desfăşurării procesului, mărime care influenţează natura interacţiunii reactant — catalizator.

Bibliografie

1. Glavacek, V., Marek, M. şi Korjinkova, M. Kinetika i Kataliz, **8**, 1968, p. 1107.
2. Scibria, G. G., Morozov, N. M. şi Zemkin, M. I. Kinetika i Kataliz, **6**, 1965, p. 1115.
3. Calistru, C., Siminiceanu, I. şi Hagiu, C. Rev. Chim., **10**, 1973, p. 785.
4. Calistru, C. şi Siminiceanu, I. Rev. Chim., **4**, 1974, p. 285
5. Atroscenko, V. I. şi Bibr, B. Zhur. priklad. Khim., **32**, 1959, p. 997.
6. Raskin, A. Ia., Sokolinskii, Iu. A. şi Mukosei, V. I. Khim. Prom., **5**, 1971, p. 311.
7. Oki, S. şi Mezaki, R. J. Phys. Chem., **77**, 1973, p. 447.
8. Oki, S. şi Mezaki, R. J. Phys. Chem., **77**, 1973, p. 1601.
9. Oki, S., Happel, J., Hnatow, M. şi Kaneko, Y., The 5th Congress on Catalysis Miami Beach, Florida, 1972.
10. Kulkova, N. V. şi Temkin, M. I. Zhur. fiz. Khim., **23**, 1949, p. 695.
11. Boreskov, G. K., Iureva, T. M. şi Sergeeva, A. S. Kinetica i Kataliz, **11**, 1970, p. 1476.
12. Parravano, G. Ind. Eng. Chem., **49**, 1957, p. 266.
13. Scibria, G. G., Morozov, N. M. şi Temkin, M. I. Kinetica i Kataliz, **6**, 1965, p. 1057.
14. Sinfelt, J. H. Ind. Eng. Chem., **62**, 1970, p. 66.
15. Ivanovskii, F. P., Braude, G. E. şi Semenova, T. A. Kinetika i Kataliz, **5**, 1964, p. 563.
16. Cerednik, E. M., Morozov, N. M. şi Temkin, M. I. Kinetika i Kataliz, **10**, 1969, p. 603.
17. Bohlbro, H. Acta Chem. Scand., **15**, 1961, p. 502.
18. Atroscenko, V. I., Jidkov, B. A. şi Zasorin, A. P Kinetika i Kataliz, **3**, 1962, p. 605.
19. * * * Spravocinoe rukovodstvo po katalizatoram dlia proizvodstva ammiaka i vodoroda, Khimia 1973, p. 226.

* * *

NICOLAE DUȘOIU

Model dielectric pentru sisteme adsorbant poros—adsorbat cu simetrie cilindrică

D.C. 541.183:661.183.12

A theoretical model for the description of properties of the porous adsorbent-adsorbate systems with pores of cylindrical form is presented. This model explains the existence of the discontinuity, points on the adsorption curves as well as the anizotropic orientation of the molecular adsorbate. It can be applied in the case of the catalysts with cylindrical pores oriented or nonoriented and for the fibers adsorbent. The model is verified in various limiting cases.

În literatura de specialitate există un volum mare de date experimentale referitoare la proprietățile dielectrice ale sistemelor adsorbant poros — adsorbat. O analiză amănunțită a acestor date a fost făcută de M c I n t o s h [1], care a arătat că, în pofida mulțimii datelor experimentale, progresele realizate în explicarea proprietăților dielectrice ale adsorbatului sînt neînsemnate, datorită, în special, dificultăților de studiere a cîmpurilor electrice interne, din interiorul dielectricilor eterogeni. În această lucrare se încearcă un mod mai realist de abordare a problemei, pornindu-se de la încercările lui D i g n a m și R a o [5, 6], pentru cazul adsorbanților poroși de formă sferică. Inconsistența modelelor utilizate pînă în prezent [2, 3], avînd ca bază generală modelul B ö t t h e r [4], constă în însești ipotezele pe care sînt întemeiate. În toate aceste modele se fac următoarele ipoteze:

1. Cîmpul intern mediu care generează polarizarea mediului eterogen, pentru oricare dintre fazele prezente este de tip Maxwell $(\varepsilon_i + 2)/3 \cdot (E)$.

2. Cîmpul intern mediu rezultant, ca o medie a tuturor cîmpurilor din fazele care compun mediul eterogen, este de aceeași formă $(\varepsilon + 2)/3 \cdot (E)$.

3. Cîmpul în spațiile goale este tot de formă sferică, considerîndu-se sferele implîntate într-un continuu dielectric de permitivitate ε.

4. Cîmpul mediu intern în faza substrat este independent de concentrația adsorbantului.

Acest ansamblu de ipoteze utilizat în toate modelele elaborate pînă în prezent conține numeroase inexactități, și anume:

— Nu se bazează pe modele geometrice specifice și din acest motiv nu se poate ști în ce condiții sînt valabile.

— Se presupune că toate cele trei faze prezente (substrat, adsorbat, ambiant) iau aceeași formă geometrică în interiorul mediului compus. În cazul unui monostrat, această presupunere este total incorectă, deoarece faza adsorbită va exista ca o moleculă a unui strat convolutată în grosime, în timp ce substratul are în general o geometrie diferită. De aici rezultă că geometria sferică nu este indicată atunci cînd adsorbatul se prezintă sub forma unui monostrat.

— Nu se ține cont de situația în care moleculele adsorbite sînt parțial orientate sau sînt anizotrope.

În lucrarea [6], pentru cazul simetriilor sferice s-a elaborat un model care elimină toate postulatele menționate, bazîndu-se numai pe configurația geometrică a fazelor prezente.

În această lucrare se deduc ecuațiile unor sisteme cu simetrie cilindrică, deoarece este mai apropiată de unele preocupări anterioare [7, 8, 9, 10] (cazul adsorbanților fibroși, azbest, produse celulozice, polimeri sintetici etc.) și ale sistemelor cu pori cilindrici.

La evaluarea permitivității unei mulțimi de bare cilindrice distribuite întîmplător, sau a unei mulțimi de cavități cilindrice, se va porni de la evaluarea polarizabilității unei singure bare sau a unei singure cavități.

Se vor căuta la început soluțiile ecuației Div $\vec{D} = 0$, în care $\vec{D}$ este vectorul deplasare electrică, definit ca produsul dintre permitivitate (constantă dielectrică) și cîmp electric. Această ecuație se reduce la o formă de tip Laplace, ale cărei soluții sînt cunoscute și descriu distribuția cîmpurilor și a potențialelor în cele trei faze [11, 12].

1. Rezolvarea ecuației Div. $\vec{D} = 0$ pentru un mediu uniaxial cu simetrie cilindrică

Ecuația Div $\vec{D} = 0$ se reduce la o ecuație de tip Laplace, pentru medii izotrope, ale cărei soluții sînt în general binecunoscute. Din mulțimea soluțiilor acestei ecuații se vor alege numai cele convenabile, în interiorul filmului adsorbit, presupus orientat, cu ajutorul cărora se vor putea calcula polarizabilitățile numai printr-o simplă alegere comodă a condițiilor de frontieră.

Se alege axa Z a sistemului de coordonate astfel încît să coincidă cu axul cilindrului, presupus de lungime infinită. De asemenea se presupune că filmul molecular adsorbit poate fi considerat ca un mediu uniax, avînd o axă electrică locală orientată perpendicular pe acest film, dispusă radial față de axa

cilindrului, deci perpendiculară pe Z. Această reprezentare corespunde realității, cu condiția ca atît distribuția moleculelor în jurul axei de rotație radiale, cît și cea planară să fie izotrope [12].

Transpunerea ecuației Div $\vec{D} = 0$ în coordonate cilindrice duce la forma:

$$\text{Div } \vec{D} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rD_r) + \frac{1}{r}\frac{\partial D_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial D_z}{\partial z} \tag{1}$$

în care D_r, D_θ și D_z sînt componentele vectorului $\vec{D}$, după direcțiile principale ale sistemului de coordonate cilindrice.

Se poate scrie:

$$D_r = -\varepsilon_n \frac{\partial \varphi}{\partial r}$$

$$D_\theta = -\frac{\varepsilon_t}{r}\frac{\partial \varphi}{\partial \theta} \tag{2}$$

$$D_z = -\varepsilon_t \frac{\partial \varphi}{\partial z}$$

unde φ este potențialul electrostatic, iar ε_n și ε_t — componentele normală și tangențială ale tensorului permitivității într-un mediu anizotrop uniax.

Ecuația (1) capătă forma:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial \varphi}{\partial r} + \frac{s^2}{r^2}\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \theta^2} + s^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0 \tag{3}$$

în care $s = \sqrt{\varepsilon_t/\varepsilon_n}$

Din mulțimea soluțiilor ecuației (3), se vor alege numai soluțiile pentru care $\partial\varphi/\partial z = 0$, adică potențialul pe direcția axei z este constant. Ecuația (3) se rezolvă ușor prin metoda separării variabilelor conducînd la soluții de forma:

$$\varphi = \sum_{l=0}^{\infty} \varphi_l \tag{4}$$

unde:

$$\varphi_l = (a_l r^{l.s} + b_l/r^{l.s})\, C_l \cos \theta l + d_l \sin \theta l \tag{5}$$

2. Polarizabilitatea unui cilindru infinit de lung, izotrop, cu un film molecular orientat

Se va considera un cîmp electric omogen perpendicular pe axa cilindrului, orientat în direcția $\theta = 0$. Se poate obține o formă comodă a potențialului electrostatic, în fiecare din cele trei faze componente ale sistemului, dacă se va lua $l = 1$. Corectitudinea acestei presupuneri este condiționată de valabilitatea condiției de frontieră. Se vor nota cu indicii 1, 2, 3 fazele: ambiant, film adsorbit și substrat. În condițiile $l = 1$ și $d_l = 0$ (datorită simetriei) se obține:

$$\varphi_1^{(1)} = \left(-E_\perp^{(1)} r + 2\mu_\perp^{(1)}/r\right)\cos\theta \tag{6}$$

$$\varphi_1^{(2)} = \left(-E_\perp^{(2)} r^s + 2\mu_\perp^{(2)}/r^s\right)\cos\theta$$

$$\varphi_1^{(3)} = \left(-E_\perp^{(3)} r + \mu_\perp^{(3)}\right)\cos\theta$$

în care $E_\perp^{(1)}$ și $E_\perp^{(3)}$ sînt intensitățile cîmpului electric omogen în mediile 1 și 3, $\mu_\perp^{(1)}$ — momentul dipolar efectiv, pe unitatea de lungime a barei, plasată în mediul 1, iar $E_\perp^{(2)}$, $\mu_\perp^{(2)}$ și $\mu_\perp^{(3)}$ — parametrii care pot fi evaluați din condițiile de frontieră, $r \leftrightarrow R_2, R_3$.

Deoarece nu există sarcini electrice libere, φ_1, trebuie să fie peste tot finit, $\mu_\perp^{(3)} = 0$ și, de asemenea, φ_1 trebuie să fie continuu, astfel:

$$-E_\perp^{(1)} R_2 + 2\mu_\perp^{(1)} R_2 = -E_\perp^{(2)} R_2^s + 2\mu_\perp^{(2)}/R_2^s$$

$$-E_\perp^{(2)} R_3^s + 2\mu_\perp^{(2)}/R_3^s = -E_\perp^{(3)} R_3$$

unde R_3 este raza cilindrului și R_2 cea a cilindrului acoperit sau raza filmului acoperitor ($R_2 = R_3 + d$)$_1$

Folosind condiția de continuitate pentru componenta normală a lui $\vec{D}(D_r = -\varepsilon_n \partial\varphi/\partial r)$, pe direcția transversală frontierei se obține:

$$\varepsilon_1 E_\perp^{(1)} + 2\varepsilon_1 \mu_\perp^{(1)}/R_2^2 = s\varepsilon_n E_\perp^{(2)} R_2^{s-1} + 2s\varepsilon_n \mu_\perp^{(2)}/R_2^{s+1}$$

$$s\varepsilon_n E_\perp^{(2)} R_3^{s-1} + 2\varepsilon_n s\mu_\perp^{(2)}/R_3^{s+1} = \varepsilon_3 E_\perp^{(3)} \tag{8}$$

unde ε_1 și ε_2 reprezintă permitivitățile mediilor 1 și 3.

Ansamblul ecuațiilor (7) și (8) formează un sistem de patru ecuații linear independente în variabilele $\mu_\perp^{(1)}$, $\mu_\perp^{(2)}$, $E_\perp^{(2)}$ și $E_\perp^{(3)}$, care conduce la o soluție unică. Dacă se înlocuiește $\mu_\perp^{(1)} = \alpha_\perp^{(1)} E_\perp^{(1)}$, în care $\alpha_\perp^{(1)}$ reprezintă polarizabilitatea pe unitate de lungime a barei acoperită cu filmul adsorbit pe direcția perpendiculară, aflată într-un mediu de permitivitate ε_1 se obține:

$$\frac{2\alpha_\perp^{(1)}}{R_2^2} = \frac{(s\varepsilon_n + \varepsilon_3)(s\varepsilon_n - \varepsilon_1)q^{2s} - (s\varepsilon_n - \varepsilon_3)(s\varepsilon_n + \varepsilon_1)}{(s\varepsilon_n + \varepsilon_1)(s\varepsilon_n + \varepsilon_3)q^{2s} - (s\varepsilon_n - \varepsilon_3)(s\varepsilon_n - \varepsilon_1)} \tag{9}$$

unde:

$$q = R_2/R_3$$

Considerînd $q \sim 1$, ecuația (9) se reduce la bine cunoscuta expresie a polarizabilității specifice pentru un cilindru neacoperit, plasat normal într-un cîmp electric și într-un mediu de permitivitate ε_1:

$$\alpha_\perp^{(1)} = \frac{1}{2} R_2^2 \frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_1}{\varepsilon_3 + \varepsilon_1} \tag{10}$$

Dacă $q \to \infty$, atunci ecuația (9) se reduce la expresia polarizabilității specifice a unui cilindru format în întregime din straturi moleculare adsorbite, orientate:

$$\alpha_\perp^{(1)} = \frac{1}{2} R_2^2 \frac{s\varepsilon_n - \varepsilon_1}{s\varepsilon_n + \varepsilon_1} \tag{11}$$

iar dacă $s = 1$ se obține forma echivalentă ecuației (10).

În sfîrșit, notînd $q = (R_r + d)/R_r$ și $R_2 = R_r + d$, în care „d" reprezintă grosimea stratului molecular adsorbit și $R_r = R_3$ (raza cilindrului), relația (9) se poate dezvolta în serie după puterile lui d/R_r și reținînd numai primii termeni se obține:

$$\alpha_\perp^{r,p} = \frac{1}{2} R_{r,p}^2 \frac{\varepsilon_s/\varepsilon_a - 1}{\varepsilon_s/\varepsilon_a + 1} + R_{r,p} \frac{\gamma_t + (\varepsilon_s/\varepsilon_a)^2 \gamma_n}{(\varepsilon_s/\varepsilon_a + 1)} \tag{12}$$

în care ε_s și ε_a înlocuiesc pe ε_3 și ε_1, permitivitatea substratului și, respectiv, a ambiantului; iar γ_n și γ_t

reprezintă polarizabilităţile medii raţionalizate pe unitatea de suprafaţă a filmului adsorbit în direcţiile normală şi tangenţială ($\gamma_n = (1 - \varepsilon_a/\varepsilon_n)\, d$; $\gamma_t = (\varepsilon_t/\varepsilon_a - 1)\, d$). Indicele p se referă la cazul cilindrului plin (masiv), cu filmul adsorbit pe suprafaţa exterioară.

Primul termen al ecuaţiei (12) reprezintă contribuţia cilindrului neacoperit, iar al doilea termen, contribuţia acoperirii. Un raţionament asemănător poate fi făcut şi pentru cazul în care se consideră o cavitate cilindrică infinită (un por cilindric), pe a cărui suprafaţă interioară a fost adsorbit un film molecular orientat.

Pentru acest caz, în ecuaţia (8) se vor face substituţiile: $q = R_{r,c}/(R_{r,c} - d)$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_s$, $\varepsilon_3 = \varepsilon_a$, iar prin dezvoltarea în serie după puterile lui $d/R_{r,c}$, se obţine:

$$\alpha_{\perp}^{r,c} = \frac{1}{2} R_{r,c}^2 \frac{1 - \varepsilon_s/\varepsilon_a}{1 + \varepsilon_s/\varepsilon_a} + R_{r,c} \frac{(\varepsilon_s/\varepsilon_a)(\gamma_t + \gamma_n)}{(1 + \varepsilon_s/\varepsilon_a)^2} \qquad (13)$$

în care $R_{r,c} = R_2$ este raza cavităţii cilindrice în care s-a făcut vid.

Pentru a calcula componenta paralelă cu cîmpul, a polarizabilităţii specifice a unui cilindru adsorbant, introdus într-un mediu de permitivitate ε_1, se va ţine cont de faptul că intensitatea cîmpului Maxwell în toate cele trei faze trebuie să fie aceeaşi şi că numai ε_t, a tensorului permitivităţii filmului, este implicată. În aceste condiţii, polarizările mediilor 3 şi 2, raportate la polarizarea mediului 1, sînt date de:

$$\begin{aligned} \Delta P_{||}^{(3)} &= E_{||}^{(3)} \cdot (\varepsilon_3 - \varepsilon_1)/4\pi \\ \Delta P_{||}^{(2)} &= E_{||}^{(2)} \cdot (\varepsilon_t - \varepsilon_1)/4\pi \end{aligned} \qquad (14)$$

iar polarizabilitatea specifică a cilindrului este:

$$\varepsilon_1 \alpha_{||}^{(2)} = (V_3/l)\left(\Delta P_{||}^{(3)}/E_{||}^{(1)}\right) + (V_2/l)\left(\Delta P_{||}^{(2)}/E_{||}^{(1)}\right) \qquad (15)$$

în care V_3 şi V_2 sînt volumele celor două faze, iar „l" lungimea cilindrului. Luînd conform ipotezei $E_{||}^{(3)} = E_{||}^{(2)} = E_{||}^{(1)}$ şi înlocuind V_3, V_2, $\Delta P_{||}^{(3)}$ şi $\Delta P_{||}^{(2)}$ se obţine:

$$\alpha_{||}^{(1)} = \frac{1}{4}\left[(\varepsilon_3(\varepsilon_1 - 1) + (q^2 - 1)(\varepsilon_t/\varepsilon_1 - 1)\right] \qquad (16)$$

iar după dezvoltarea în serie:

$$\alpha_{||}^{r,p} = \frac{1}{4} R_{r,p}^2 (\varepsilon_3/\varepsilon_a - 1) + \frac{1}{2} R_{r,pt} \gamma_t \qquad (17)$$

şi pentru o cavitate cilindrică:

$$\alpha_{||}^{r,c} = \frac{1}{4} R_{r,c}^{(2)} (\varepsilon_a/\varepsilon_s - 1) + \frac{1}{2} R_{r,c} (\varepsilon_a/\varepsilon_s) \gamma_t \qquad (18)$$

3. Permitivitatea unui mediu compus dintr-o mulţime de cilindri adsorbanţi paraleli

Pentru a calcula permitivitatea (constanta dielectrică) unei mulţimi de cilindri paraleli, va trebui să se ia în consideraţie contribuţia polarizării întregului mediu la cîmpul total care polarizează un singur cilindru.

Se va face acest lucru în maniera Lorentz [11, 12], adică se vor considera speciile polarizabile scufundate într-un mediu dielectric continuu, iar cîmpul din interiorul unei cavităţi a mediului va fi considerat cîmp local, care polarizează specia respectivă. Se alege un cîmp mediu de polarizare $E^{(1)}[1 + \omega(\varepsilon/\varepsilon_1 - 1)]$, după modelul din [5, 6] şi se obţine:

$$\varepsilon/\varepsilon_1 = 1 + \frac{4\pi\Sigma\alpha_j^{(1)}}{1 - 4\pi\omega\,\Sigma\alpha_j^{(1)}} \qquad (19)$$

Termenul $E^{(1)}\ \omega\ (\varepsilon/\varepsilon_1 - 1)$ reprezintă contribuţia cîmpului de polarizare datorat mediului, iar ω—factorul de depolarizare datorat formei geometrice a cavităţii. Pentru cavităţi sferice $\omega = 1/3$, iar pentru cavităţi cilindrice orientate perpendicular faţă de direcţia cîmpului $\omega = 1/2$ şi pentru orientare paralelă $\omega = 0$. Se obţine:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\perp}/\varepsilon_1 &= 1 + \frac{4\pi L < \alpha_{\perp}^{(1)} >}{1 - 2\pi L < \alpha_{\perp}^{(1)} >}, \\ \varepsilon_{||}/\varepsilon_1 &= 1 + 4\pi L < \alpha_{||}^{(1)} > \end{aligned} \qquad (20)$$

în care L reprezintă lungimea totală a cilindrului dintr-o unitate de volum, iar $< \alpha^{(1)} >$ polarizabilitatea specifică medie a cilindrului. Folosind expresiile lui $\alpha^{(1)}$ din paragraful precedent se obţine:

$$\chi^{r,p} = \frac{\varepsilon_{\perp}^{r,p}/\varepsilon_a - 1}{\varepsilon_{\perp}^{r,p}/\varepsilon_a + 1} = V_s \frac{\varepsilon_s/\varepsilon_a - 1}{\varepsilon_s/\varepsilon_a + 1} + a \frac{\gamma_t + (\varepsilon_s/\varepsilon_a)^2 \gamma_n}{(\varepsilon_s/\varepsilon_a + 1)^2} \qquad (21)$$

şi:

$$\varepsilon_{||}^{r,p}/\varepsilon_a - 1 = V_s (\varepsilon_s/\varepsilon_a - 1) + a \cdot \gamma_t$$

iar pentru cazul cavităţilor cilindrice paralele aflate într-un mediu dielectric continuu (sisteme cu pori cilindrici orientaţi), se obţine:

$$\chi^{r,c} = \frac{\varepsilon_{\perp}^{r,c}/\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_{\perp}^{r,c}/\varepsilon_s + 1} = V_c \frac{1 - \varepsilon_s/\varepsilon_a}{1 + \varepsilon_s/\varepsilon_a} + a \frac{(\varepsilon_s/\varepsilon_a)(\gamma_t + \gamma_n)}{(1 + \varepsilon_s/\varepsilon_n)^2}$$

$$\left(\varepsilon_{||}^{r,c}/\varepsilon_s - 1\right) = V_c(\varepsilon_a/\varepsilon_s - 1) + a(\varepsilon_a/\varepsilon_s)\gamma_t \qquad (22)$$

Corectitudinea acestor expresii poate fi verificată imediat pentru cîteva cazuri-limită. Dacă se presupune $\gamma_n = \gamma_t = 0$ (nici o specie adsorbită), atunci pentru $V_s = 1$ sau $V_c = 0$, sau invers, se obţine: $\varepsilon_{\perp}^{r,p} = \varepsilon_{||}^{r,p} = \varepsilon_{\perp}^{r,c} = \varepsilon_{||}^{r,c} = \varepsilon_s$; iar pentru $V_s = 0$ şi $V_c = 1$ (întreaga cavitate umplută cu straturi moleculare orientate), $\varepsilon_{\perp}^{r,p} = \varepsilon_{||}^{r,p} = \varepsilon_{\perp}^{r,c} = \varepsilon_{||}^{r,c} = \varepsilon_a$, ceea ce confirmă valabilitatea relaţiilor prezentate. Se remarcă faptul că pentru orice alte alegeri ale factorului de depolarizare (sau forme ale cîmpurilor locale), condiţiile menţionate nu sînt satisfăcute.

4. Permitivitatea unui mediu care conține o mulțime de cilindri adsorbanți distribuiți întîmplător

Există mai multe posibilități prin care o mulțime de cilindri pot fi distribuiți în așa fel încît distribuția lor generală să fie izotropă. În cele ce urmează se vor exclude distribuțiile regulate și ne vom ocupa de două cazuri-limită ale distribuției izotrope, întîmplătoare (cazul mediilor poroase, cu porii orientați întîmplător).

Primul caz este acela în care cilindrii sînt distribuiți întîmplător numai față de vecinii cei mai apropiați (undeva la distanță ar putea exista aceeași distribuție). Se va evalua mai întîi momentul dipolar al unui cilindru scufundat într-un mediu dispers izotrop. Deoarece mediul înconjurător este în medie izotrop, se presupune că cilindrul este așezat într-o cavitate cilindrică a acestui mediu, care are permitivitatea ε. Dacă axa cilindrului considerat, fie cilindrul „j", este orientată paralel cu cîmpul $E^{(1)}$, momentul dipolar specific va fi:

$$\mu^{(1)}_{||j}/E^{(1)} = \alpha^{(1)}_{||j} \tag{23}$$

iar în cazul orientării pe direcție perpendiculară va fi:

$$\mu^{(1)}_{\perp}/E^{(1)} = \left[1 + \frac{1}{2}(\varepsilon/\varepsilon_1 - 1)\right] \alpha^{(1)}_{\perp j} \tag{24}$$

unde termenul $\frac{1}{2}(\varepsilon/\varepsilon_1 - 1)$ are semnificația contribuției cîmpului polarizat, datorat polarizării mediului izotrop, iar 1/2 este factorul de depolarizare. În ecuația (23) factorul de depolarizare este evident zero.

Deoarece permitivitatea mediului dispers este dată de expresia:

$$\varepsilon/\varepsilon_1 - 1 = 4\pi \Sigma \mu^{(1)}_j \cdot l_j/E^{(1)} \tag{25}$$

sumarea se extinde asupra întregii unități de volum și în acest caz $\mu^{(1)}_j$ poate fi înlocuit prin valoarea lui medie, peste toate orientările unghiulare ale cilindrului, adică prin $\overline{\mu}^{(1)}_j$ și:

$$\overline{\mu}^{(1)}_j = \left(2 \cdot \mu^{(1)}_{\perp j} + \mu^{(1)}_{||j}\right)/3 \tag{26}$$

obținîndu-se:

$$(\varepsilon/\varepsilon_1 - 1) = \frac{4\pi L < \overline{\alpha}^{(1)} >}{1 - (4\pi/3) L < \alpha^{(1)}_{\perp} >} \tag{27}$$

unde $\overline{\alpha}^{(1)} = \left(2\,\alpha^{(1)}_{\perp} + \alpha^{(1)}_{||}\right)/3$, care reprezintă polarizabilitatea medie pe unitatea de lungime, a unui cilindru, mediată după toate orientările posibile. Utilizînd pentru $\alpha^{(1)}_{\perp}$ expresiile din capitolul precedent, se obține:

$$\varepsilon^{r,p}/\varepsilon_a - 1 = \frac{4\chi^{r,p} + V_s(\varepsilon_s/\varepsilon_a - 1) + a\gamma_t}{3 - 2\chi^{r,p}} \tag{27'}$$

iar pentru cazul cavităților:

$$\varepsilon^{r,c}/\varepsilon_s - 1 = \frac{4\chi^{r,c} + V_c(\varepsilon_a/\varepsilon_s - 1) + a(\varepsilon_a/\varepsilon_s)\gamma_t}{3 - 2\chi^{rc}} \tag{28}$$

în care $\chi^{r,p}$ și $\chi^{r,c}$ au fost definiți. Verificarea corectitudinii acestor relații se poate face imediat pentru cazurile extreme: $V_s = 1$, $V_c = 0$ și $V_s = 0$, $V_c = 1$.

Al doilea caz care va fi analizat este acela în care distribuția cilindrilor este împărțită pe domenii; în interiorul fiecăruia dintre aceste domenii cilindrii pot fi considerați paraleli: (lungimea cilindrului fiind mult mai mare decît diametrul lui), iar domeniile sînt orientate la întîmplare, unul față de altul. Pentru simplificare se vor considera domeniile ca fiind de formă sferică și că întregul spațiu este umplut cu astfel de domenii.

Polarizabilitatea specifică a celui de-al i-lea domeniu presupus orientat cu axa electrică || cu cîmpul Maxwell mediu, din interiorul dielectricului, este:

$$\alpha^{(1)}_{||i} = R^{(1)}_i \frac{\varepsilon_{||}/\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_{||}/\varepsilon_1 + 2} \tag{29}$$

în timp ce pentru orientarea $\perp$ va fi:

$$\alpha^{(1)}_{\perp i} = R^{(3)}_i \frac{\varepsilon_{\perp}/\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_{\perp}/\varepsilon_1 + 2} \tag{30}$$

considerînd, pentru acest caz, factorul de depolarizare $\omega = 1/3$, (deoarece domeniile au fost presupuse de formă sferică) și procedînd după cum s-a arătat pentru ambele orientări || și $\perp$ se obține:

$$\frac{\varepsilon/\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon/\varepsilon_1 + 2} = 1/3\left(\frac{\varepsilon_{||}/\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_{||}/\varepsilon_1 + 2}\right) + 2/3\left(\frac{\varepsilon_{\perp}/\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_{\perp}/\varepsilon_1 + 2}\right) \tag{31}$$

5. Interpretarea rezultatelor

Din cele prezentate apare evidentă dependența proprietăților dielectrice ale sistemelor adsorbant poros — adsorbat, nu numai de geometria particulelor sau a cavităților (porilor) care alcătuiesc adsorbantul poros, ci și de distribuția spațială și orientațională a acestora. S-ar părea că este destul de dificil să se elaboreze un model convenabil pentru cazul unui sistem real, ai cărui pori au forme mult mai complicate. Pe de altă parte, este destul de convenabil să se elaboreze un model satisfăcător pentru cazul porilor cu o geometrie bine definită și care s-ar apropia suficient de mult de sistemele reale. Un model care ar combina diferite forme geometrice (sfere, cilindri, discuri etc.) ar duce la expresii analitice greoaie.

În discutarea rezultatelor prezentate ne vom limita numai la două efecte care rezultă din acest model și care nu pot fi explicate pe baza modelelor anterioare elaborate de Bötther, McIntosh, Torph, Nair, Dignam etc. Aceste efecte sînt: influența orientării moleculelor asupra proprietăților dielectrice și existența punctului de discontinuitate pe curbele de adsorbție (punctul de tranziție spre regiunea condensării capilare).

Dacă o moleculă polară este adsorbită de către un adsorbant poros, polarizabilitatea ei va fi determinată de numărul gradelor de libertate orientaționale, pentru a se putea orienta în direcția cîmpului electric. Acest fenomen este binecunoscut [2] și a fost amplu analizat în scopul obținerii unor informații asupra stării adsorbite. În continuare se va discuta un alt aspect al acestei probleme, și anume: cazul în care speciile adsorbite prezintă o polarizabilitate anizotropă. Pentru cercetarea acestui efect, precum și a celui asociat tranziției monostrat → condensare capilară se va recurge numai la modelul cavităților cilindrice, distribuite întîmplător, care corespunde

unor situații reale (adsorbanți cu pori cilindrici). Concluziile obținute vor fi presupuse aproximativ valabile și pentru alte modele. Dacă în ecuația (28) se substituie $\chi^{r,c}$ cu expresia din (21), precum și Υ_n și Υ_t, se poate defini o permitivitate diferențială de forma:

$$\varepsilon'_m = \left(\frac{d\varepsilon^{r,c}}{dV_g}\right)_{V_g \to 0} = A(\varepsilon_t - 1/\varepsilon_n) + B(\varepsilon_t - 1) \qquad (32)$$

care are semnificația variației permitivității porului cilindric cu film adsorbit, pe unitate de volum din gazul adsorbit, înainte de începerea procesului condensării capilare. A și B sînt doi coeficienți cu valori reale și pozitive, caracteristici adsorbantului și definiți prin expresiile:

$$A = \frac{2\varepsilon_s[6\varepsilon_s - V_c(\varepsilon_s - 1)]}{[3(\varepsilon_s - 1) + 2V_c(\varepsilon_s - 1)]^2} \qquad (33)$$

$$B = \frac{\varepsilon_s + 1}{3(\varepsilon_s + 1) + 2V_c(\varepsilon_s - 1)}$$

în care V_g reprezintă volumul de gaz adsorbit de către o unitate de volum de adsorbant, iar V_c — volumul porului cilindric. Se presupune că ε_a este egal cu unitatea, iar ε_t și ε_n sînt independenți de gradul de acoperire (adică de V_g), în domeniul premergător condensării capilare.

Din ecuația (32) se constată că permitivitatea diferențială a speciilor adsorbite va depinde, în general, de orientarea moleculelor, deoarece apar componentele tensorului permitivității ε_t și ε_n. O expresie asemănătoare poate fi stabilită și pentru regiunea condensării capilare. Se presupune că toate submulțimile capilarelor caracterizate printr-un anumit domeniu al diametrelor sînt distribuite la întîmplare, atît în raport cu celelalte elemente ale aceleiași submulțimi, cît și față de cele ale oricărei alte submulțimi din sistem. Această presupunere permite despărțirea polarizabilității definite prin ecuația (19) în doi termeni, unul referitor la capilarele (porii) în care s-a făcut vid și al doilea pentru capilarele umplute cu condens. Considerînd $\Upsilon_n = 0 = \Upsilon_t$ (pentru condens), se obține următoarea expresie:

$$\chi^{r,c} \simeq [(V_c - V_L)/V_c]\chi_0^{r,c} + [V_L/V_c]\chi_c^{r,c} \qquad (34)$$

unde:

$$\chi_0^{r,c} = \chi^{r,c}(\Upsilon_n = \Upsilon_t = 0, \varepsilon_a = 1) \text{ și } \chi_c^{r,c} = \chi^{r,c}(\Upsilon_n = \Upsilon_t = 0, \varepsilon_a = \varepsilon_L)$$

V_0 reprezintă fracția de volum totală a capilarului, V_L— cea a capilarelor pline, iar ε_L — permitivitatea adsorbatului condensat în capilare. În această regiune se presupune că efectul stratului adsorbit este neglijabil, deoarece el nu are o contribuție semnificativă la $d\varepsilon^{r,c}/dV_g$, în domeniul condensării capilare și, în plus, se mai presupune că molecula condensată în capilar este orientată și distribuită izotrop. După unele substituții se obține pentru panta curbei în regiunea de condensare capilară expresia:

$$\varepsilon'_c = \left(\frac{d\varepsilon^{r,c}}{dV_L}\right)_{V_L \to 0} = 2A\frac{(\varepsilon_s + 1)(\varepsilon_L - 1)}{\varepsilon_s + \varepsilon_L} + B(\varepsilon_L - 1) \qquad (35)$$

în care A și B au semnificațiile din relațiile (33).

Comparînd ecuațiile (32) și (35) se poate determina variația pantei curbei de adsorbție pe întregul domeniu, începînd cu regiunea premonostrat pînă în regiunea condensării capilare. Apar posibile următoarele cazuri: dacă filmul adsorbit este izotrop, atunci $\varepsilon_t = \varepsilon_n = \varepsilon_L$ de unde se deduce [13]:

$$\begin{aligned} \varepsilon'_c/\varepsilon'_m &> 1 \quad \text{pentru} \quad (1 - \varepsilon_L/\varepsilon_s) > 0 \\ \varepsilon'_c/\varepsilon'_m &< 1 \quad \text{pentru} \quad (1 - \varepsilon_L/\varepsilon_s) < 0 \\ \varepsilon'_c/\varepsilon'_m &= 1 \quad \text{pentru} \quad (1 - \varepsilon_L/\varepsilon_s) = 0 \end{aligned} \qquad (36)$$

Pentru un adsorbat nepolar, care în stare adsorbită se polarizează izotrop, acest model prezice în general o schimbare a pantei în momentul completării primului strat, semnul schimbării de pantă fiind determinat de semnul termenului $(1 - \varepsilon_L/\varepsilon_s)$. Se menționează că nici unul dintre modelele anterioare nu prezice această schimbare de pantă, în timp ce rezultatele experimentale evidențiază acest lucru [1]. Această observație nu a fost justificată în nici un fel pînă în prezent, cu excepția unor adsorbați polari, la care după completarea primului strat are loc o creștere bruscă a pantei curbei de adsorbție.

Modelul expus în lucrare explică multe din cazurile în care, după completarea primului strat, are loc schimbarea de pantă (nu numai pentru $\varepsilon_L > \varepsilon_s$, ci și pentru $\varepsilon_L > \varepsilon_s$), deoarece chiar și în al doilea caz ε'_c poate fi mai mic decît ε'_m, dacă speciile adsorbite au o polarizabilitate anizotropă.

De asemenea, se poate arăta ușor, că și cazurile $\varepsilon_s/\varepsilon_L \to \infty$, $\varepsilon'_c < \varepsilon'_m$, duc la $(\varepsilon_t - 1)/(\varepsilon_L - 1) > 9/5$, evidențiind în general o descreștere a pantei, specifică cazului $\varepsilon_s/\varepsilon_L > 1$, dacă moleculele adsorbite au axa principală, de polarizare, paralelă cu suprafața.

Efectele discutate apar în mod firesc ca un rezultat al variației cîmpului local, din interiorul dielectricului eterogen, atît ca poziție față de dielectric, cît și față de suprafața locală a filmului adsorbit. Un rezultat interesant al acestei lucrări constă în faptul că pentru prima oară se oferă o bază de cercetare a unor efecte de cîmp local, în sistemele adsorbant poros-adsorbat. Modelul prezentat necesită o verificare minuțioasă prin date experimentale, obținute pe o serie de sisteme reale.

Bibliografie

1. McIntosh, R. L. Dielectric behavior of adsorbed, species, Ed. Marcel Dekker Inc. New York, 1966.
2. McIntosh, R. L. și colab., Proc. Roy. Soc., London, A, 1951, p. 208, 292.
3. Channen, E. W. Can. J. Chem., 33, 1955, p. 172.
4. Böttther, C. J. F. Rec. Trans. Chem., 64, 1945, p. 47.
5. Dignam, M. J. și Rao, B. J. Chem. Soc. Faraday, 69, 1973, p. 804.
6. Dignam, M. J. și Moskovitz, H. J. Chem. Soc. Faraday, 69, 1973, p. 56.
7. Dușoiu, N. Teza de doctorat, Universitatea București, 1976.
8. Dușoiu, N. Rev. Roum. Chim., 4, 1976, p. 1038.
9. Dușoiu, N. Rev. Roum. Phys., 6, 1975, p. 547.
10. Dușoiu, N. C. R. Acad. Sci., Paris, 21, april, 1975 p. 427.
11. Van De Huost, H. C. Light scattering by small particles, 2-nd, Ed. Wiley, London, 1963.
12. Van Hippel, A. R. Dielectrics and waves, Ed. Wiley, 1954.
13. Dușoiu, N. A 5-a Conferință națională de chimie fizică pură și aplicată, București, 2—5 sept., 1976.

▲ ▲ ▲

MARIUS VLĂDULESCU
TEODOR VELEA
TUDOR SEGĂRCEANU
ANDREI CORNEA
DINU MARINEAC

Influența unor ioni metalici la electrodepunerea cadmiului din soluții sulfurice

D. C. 669.73 : 621.357.12

The authors have studied the influence of Cu,Tl,Cr and Ni on the industrial electrolysis of cadmium in sulphuric solutions. There have been established the limits beyond which the action of these ions is harmful to the electrolysis process as well as their reciprocal action at the impurification of cadmium depositing. The presence of nickel and thallium has been shown to influence the copper discharge.

Electroliza soluțiilor sulfurice de cadmiu constituie unul dintre principalele procedee de obținere a cadmiului metalic. Acest procedeu are ca avantaje ușurința în operare și puritatea ridicată a depunerii obținute.

Soluțiile sulfurice de cadmiu rezultă prin prelucrarea diferitelor produse secundare din metalurgia zincului, plumbului și cuprului, care, pe lîngă cadmiu, au și o diversitate de alte elemente, ca: Pb, Zn, Cu, Tl, Fe, As, Ge, Ga, Se, Te etc. Printr-o tratare corespunzătoare [4] cadmiul trece în soluție împreună cu o parte din celelalte elemente. Mai departe, soluțiile cu conținut de cadmiu urmează un proces de purificare prin precipitări selective [5], schimb ionic [7], cementare selectivă sau cementare totală cu praf de zinc [3, 4]. În urma procesului de cementare se obține un burete cu 70—80% Cd, care se supune fie unei solubilizări cu acid sulfuric și electrolit epuizat, urmată de electroliză, fie brichetării, topirii sub strat de sodă și, eventual, distilării.

Soluția de electroliză conține întotdeauna Cu, Fe, Pb, As, Ni, Tl, care dacă depășesc anumite concentrații perturbă procesul de electrodepunere.

Influența acestor impurități din electrolit se poate manifesta prin mai multe efecte individuale sau simultane, modificînd randamentul de curent, aspectul depunerii, precum și compoziția sa. Această influență este în funcție atît de concentrația ionilor respectivi, cît și de natura anodului [4]. Astfel, anodul de plumb aliat cu 1% Ag, cel mai adesea utilizat, are un rol catalitic asupra proceselor redox. Un alt aspect al acțiunii impurităților din soluție este acela de creștere a efectelor asupra procesului de electroliză, prin scăderea concentrației de cadmiu. Totodată, trebuie semnalată și influența reciprocă a ionilor din soluție asupra procesului; astfel prezența ionilor Cl^- potențează efectele nedorite ale ionilor de taliu [4].

Lucrări experimentale

În această lucrare s-a urmărit influența ionilor de cupru, crom, nichel și taliu asupra procesului de depunere a cadmiului în condițiile găsite ca optime pentru operarea industrială [6]. Astfel, s-a lucrat cu o soluție rezultată prin prelucrarea prafurilor volatile din metalurgia plumbului și a zincului avînd compoziția, (g/l): Cd 80, Zn 14; 2, Cu 0,042; Fe 0,31; As 0,001; Tl 0,120; Ni 0,001, Mn 0,035; Cr 0,001; Cl 0,02; H_2SO_4 25; la o densitate catodică de curent de 60 A/m² și la o încărcare a băii de 0,6A h/dm³. Ca anod s-a folosit o placă de plumb aliată cu 1 % Ag. În timpul experimentărilor s-a variat conținutul de Cu, Tl, Ni și Cr, precum și densitatea catodică de curent în cazul ionilor de cupru. Probele de depunere au fost recoltate la 24 și, respectiv, 48 de ore. Catodul a fost confecționat din tablă de aluminiu. Determinările analitice au fost efectuate prin metodele: polarografică, absorbție atomică de masă și emisie spectrală. Numărul de experimentări a fost de pînă la trei pentru fiecare condiție de lucru.

Rezultatele experimentale sînt sintetizate în tabelul 1 și în figurile 1—6.

Interpretarea rezultatelor

Influența cuprului

Analizînd descărcarea ionilor de cupru în funcție de concentrația lor în soluție, se observă din figura 1 că efectul acestora asupra impurificării depunerii devine mult mai marcant la concentrații de peste 40—45 mg/l Cu.

Ținînd cont că ionii de cupru au o concentrație foarte mică în soluție și că, în general, se descarcă din soluții de săruri simple cu supratensiune chimică și de cristalizare scăzută [1], este rațional să se considere că în cazul de față determinantă asupra procesului de descărcare este difuziunea. Curentul de descărcare a ionilor de cupru $i_{Cu^{2+}}$ în domeniul difuzional este exprimat de relația [1]:

$$i_{Cu^{2+}} = -zFD \frac{c_{Cu^{2+}} - c_{0\,Cu^{2+}}}{(1 - t_{Cu^{2+}})\,\delta} \qquad (1)$$

Tabelul 1

INFLUENȚA CUPRULUI, CROMULUI, NICHELULUI ȘI TALIULUI ASUPRA ELECTRODEPUNERII CADMIULUI (DIN DETERMINĂRI EXPERIMENTALE)

Ionul	Interval de concentrație, mg/l	Randament de curent, %	Aspectul depunerii	Compoziția depunerii
Cu^{2+}	40 – 100	90 – 92	placă	procentul de Cu din depunere crește brusc cînd concentrația acestuia în electrolit depășește 45 mg/l
Cr^{3+}	50 – 1000	scade vizibil cu creșterea concentrației de Cr din electrolit	începînd de la 300 mg/l Cr depunerea devine dendritică	– conținut de Cr sub 10^{-3} % – conținutul de Pb după ce scade la 0,02 – 0,03% crește apoi puternic cu concentrația cromului (fig. 3)
Ni^{2+}	10^{-3} – 1000	scade de la 92 la 86%	începînd de la 350 mg/l Ni apar dendrite pe întreaga suprafață a depunerii	– conținutul Ni în depunere este sub $2{,}5.10^{-3}$% pînă la concentrația de Ni în electrolit de 1g/l cînd crește la 10^{-2}% – procentul de Cu scade cu creșterea concentrației de Ni în electrolit (fig. 4)
Tl^{+}	100 – 1000	scade de la 92 la 84%	placă cu structură fină	– procentul de Tl crește sensibil la concentrații ale Tl în electrolit peste 300 mg/l și odată cu scăderea concentrației Cd (fig. 5) – procentul de Cu are un maxim corespunzător concentrației de 500 mg/l Tl (fig. 6)

unde F este numărul lui Faraday, D = coeficientul de difuziune al ionilor Cu^{2+} în spre catod, $c_{Cu^{2+}}$ — concentrația ionilor de cupru în masa soluției, $c_{oCu^{2+}}$ — concentrația ionilor de cupru lîngă catod, $t_{Cu^{2+}}$ — numărul de transport al ionilor de cupru, δ — grosimea stratului limită.

Cum concentrația ionilor de cupru este mult mai mică decît a celorlalți ioni $t_{Cu^{2+}} \to 0$, iar $zFD/\delta = k_1$ poate fi considerată constantă, relația (1) se poate scrie:

$$i_{Cu^{2+}} = -k_1(c_{Cu^{2+}} - c_{oCu^{2+}}) \qquad (2)$$

Deoarece în soluție concentrația ionilor Cu^{2+} variază în timp, se poate scrie:

$$dc_{Cu^{2+}} = -k_{Cu^{2+}} \cdot i_{Cu^{2+}}\, dt/V \qquad (3)$$

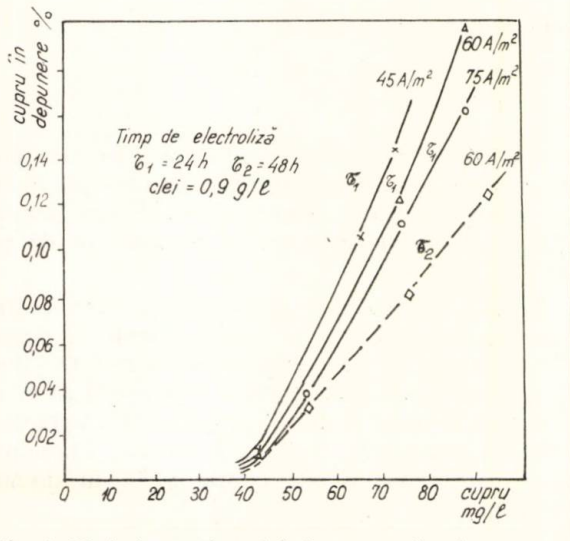


Fig. 1. Variația conținutului de cupru din depunere funcție de concentrația din soluție.

unde V este volumul de soluție, $k_{Cu^{2+}}$ — echivalentul electrochimic al cuprului și t — timpul.

Introducînd expresia (2) în expresia (3) și integrînd pentru un interval de timp Δt rezultă:

$$c_{Cu^{2+}} - c_{oCu^{2+}} = (c_{iCu^{2+}} - c_{oCu^{2+}}) \exp(-k_1 k_{Cu^{2+}} \Delta t/V) \qquad (4)$$

unde $C_{iCu^{2+}}$ este concentrația inițială a ionilor de Cu^{2+}.

Ținînd cont că randamentul de curent al cadmiului $\eta_{Cd} \simeq$ const. pentru concentrații de peste 20 g/l Cd [6], se poate scrie că procentul de cupru în depunere $p(\%)$ este:

$$p = 10^4 \cdot \frac{c_{iCu^{2+}}[1-\exp(-k_1 k_{Cu^{2+}} \Delta t/V)] - c_{oCu^{2+}}[(1-\exp(-k_1 k_{Cu^{2+}} \Delta t/V)]}{\eta_{Cd^{2+}} k_{Cd^{2+}} I \Delta t} \qquad (5)$$

unde $k_{Cd^{2+}}$ este echivalentul electrochimic al cadmiului, I — curentul total trecut prin celulă.

Notînd densitatea catodică de curent $D_c = I/S_c$, unde S_c este suprafața catodică, și considerînd pentru un timp de electroliză dat:

$$10^4 \cdot S \frac{1-\exp(-k_1 k_{Cu^{2+}} t/V)}{\eta_{Cd^{3+}} k_{Cd^{2+}} \Delta t} = a$$

și

$$10^4 \cdot S \frac{1-\exp(-k_1 k_{Cu^{2+}} t/V)}{\eta_{Cd^{2+}} k_{Cd^{2+}} \Delta t} c_{oCu^{2+}} = b$$

unde a și b sînt constante, se obține:

$$p = a \cdot c_{iCu^{2+}}/D_c + b/D_c \qquad (6)$$

și se observă că pentru un timp dat și o densitate de curent dată se obține o dreaptă, cu panta invers proporțională cu densitatea de curent și care scade cu timpul cînd D_c se păstrează constant (fig. 1).

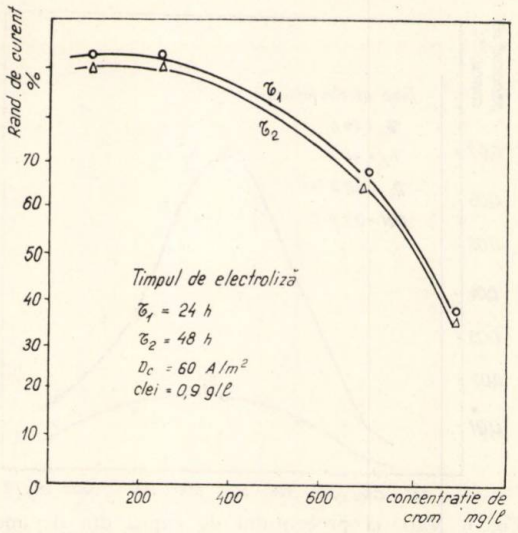


Fig. 2. Variația randamentului de curent pentru depunerea cadmiului funcție de concentrația cromului.

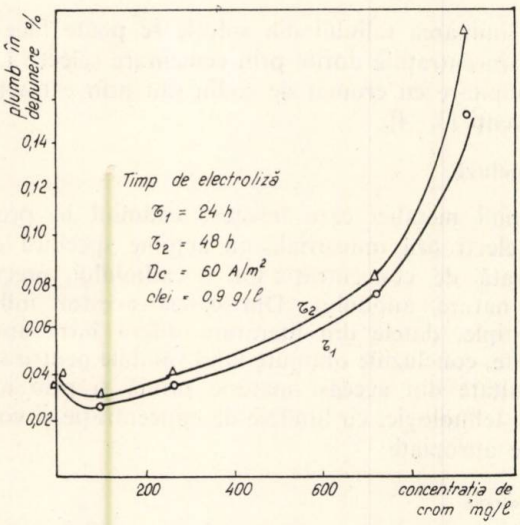


Fig. 3. Variația procentului de plumb din depunere funcție de concentrația cromului.

În domeniul curentului-limită de difuziune, cînd $c_{0Cu^{2+}} \to 0$ expresia (6) devine:

$$p = a \cdot c_{lCu^{2+}}/D_c \qquad (7)$$

Asigurarea concentrației ionilor de Cu^{2+} sub 40 mg/l se poate realiza chiar în timpul procesului de dizolvare a buretelui de cadmiu oxidat prin adăugarea unei cantități mici de cadmiu metalic, care reacționează cu ionii de Cu^{2+} conform reacției:

$$Cu^{2+} + Cd = Cu + Cd^{2+} \qquad (8)$$

La concentrații de 40 mg/l Cu, procentul de depunere a acestuia este suficient de mic, în jur de $5{,}10^{-3}$%, față de saltul brusc la 10^{-1}—10^{-2} % produs peste această valoare.

Carcteristicile fizice ale depunerii nu sînt alterate la concentrații ale ionilor de Cu^{2+} de pînă la 100 mg/l.

Influența cromului

În soluțiile folosite pentru electroliza industrială cromul nu depășește de obicei, 10^{-3}—10^{-2} g/l. Există, însă, cazuri în care apare în concentrații mai mari alături de Co, Ni etc. [4]. Cromul mai poate fi adăugat în electrolit și pentru a grăbi pasivarea anodului plumb-argint [4]. Influența sa asupra anodului la concentrații de pînă la 100 mg/l se manifestă prin atenuarea trecerii plumbului în soluție și, deci, prin scăderea procentului de Pb din depunere, probabil prin formarea pe suprafața anodului a unui strat mai greu solubil de $PbCrO_4$. La creșterea concentrației de Cr peste 100 mg/l se observă atît creșterea procentului de Pb din depunere, cît și scăderea randamentului de curent (fig. 2 și 3). În condițiile creșterii concentrației de Cr din electrolit, structura depunerii se înrăutățește trecînd de la o suprafață netedă, la forma dendritică. Creșterea procentului de Pb din depunerea catodică odată cu mărirea concentrației de crom se datorește faptului că de la 100 mg/l Cr anodul începe să devină poros și friabil, dezagregîndu-se rapid. Scăderea randamentului de curent decurge prin creșterea proceselor redox la care participă ionii de crom la diferite valențe.

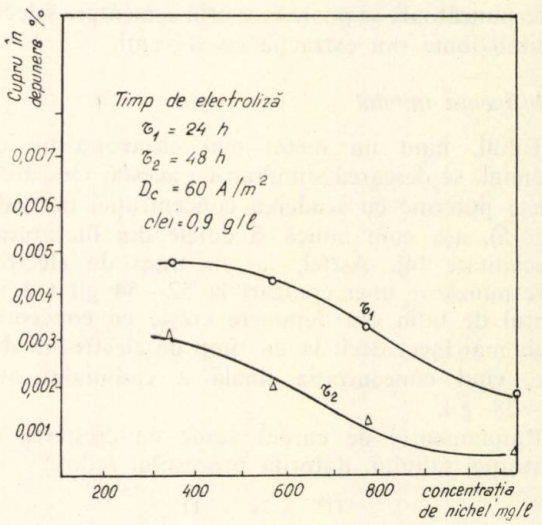


Fig. 4. Variația procentului de cupru din depunere funcție de concentrația de nichel din soluție

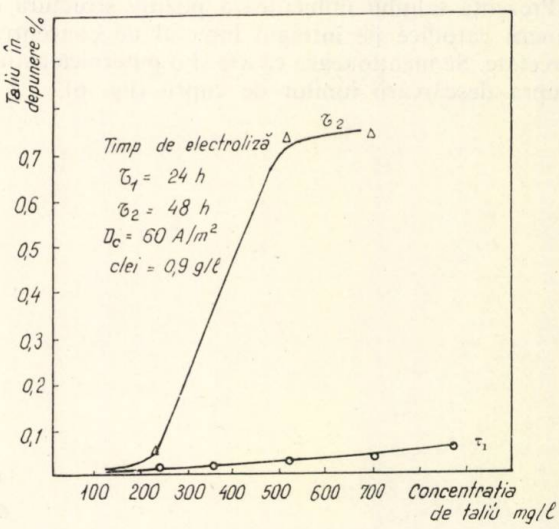


Fig. 5. Variația procentului de taliu din depunere funcție de concentrația din soluție.

Ar mai trebui menționat faptul că prezența Cr determină o scădere a potențialului anodic acționînd ca depolarizant al descărcării oxigenului [2].

Datorită potențialului negativ de descărcare procentul de Cr în depunerea catodică nu depășește $10^{-3}\%$.

Influența nichelului

Nichelul poate să apară în electrolit la concentrații de peste 0,5 g/l [2—4]. Cu toate că Ni are un potențial de descărcare mai pozitiv decît cadmiul, participarea sa la formarea depunerii catodice corespunde unui procent $<2{,}5\cdot10^{-3}\%$ pînă la concentrații în jur de 1 g/l, după care acest procent crește brusc la $10^{-2}\%$.

Creșterea concentrației de nichel scade ușor randamentul de curent de la 92% la 10^{-3} g/l Ni, la 86% la 0,8 g/l Ni. De asemenea, începînd de la concentrații de 0,3 g/l structura depunerii se deteriorează, trecînd sub formă dendritică. Se menționează că mărirea concentrației de ioni de nichel în soluție este însoțită de o ușoară scădere a procentului de cupru din depunere (fig. 4).

O îndepărtare a nichelului din soluție la limitele corespunzătoare se poate face prin cementare selectivă, schimb ionic sau extracție cu solvenți.

Influența taliului

Taliul, fiind un metal mai electropozitiv decît cadmiul, se descarcă simultan cu acesta. Descărcarea crește puternic cu scăderea concentrației de cadmiu (fig. 5), așa cum indică și datele din literatura de specialitate [4]. Astfel, la un timp de electroliză corespunzător unei epuizări la 52—54 g/l Cd, procentul de taliu din depunere crește cu concentrația mult mai încet decît la un timp de electroliză de 48 ore, cînd concentrația finală a cadmiului atinge 26—28 g/l.

Randamentul de curent scade cu creșterea concentrației taliului, datorită procesului redox:

$$Tl^{3+} + 2e^- = Tl^+ \qquad (9)$$

de la 92% pentru 0,1 g/l Tl, la 84—86% corespunzător unei concentrații de 0,9 g/l Tl.

Prezența taliului influențează pozitiv structura depunerii catodice pe întregul interval de concentrații cercetate. Se menționează că are și o puternică acțiune asupra descărcării ionilor de cupru (fig. 6).

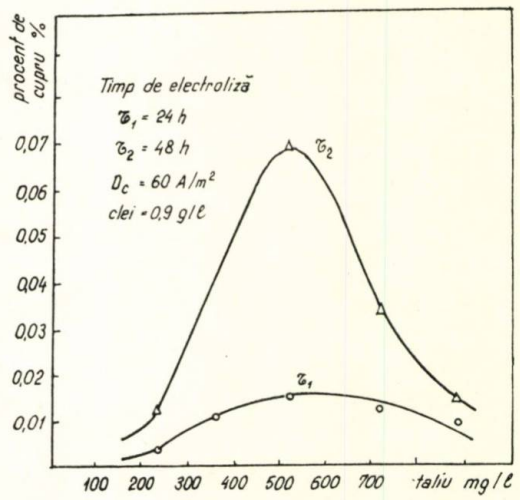


Fig. 6. Variația procentului de cupru din depunere funcție de concentrația de taliu.

Eliminarea taliului din soluție se poate face pînă la concentrațiile dorite prin cementare selectivă, prin precipitare cu cromat de sodiu sau prin extracție cu solvenți [3, 4].

Concluzii

Ionii metalici care însoțesc cadmiul în procesul de electroliză industrială au acțiune specifică determinată de concentrația lor, a cadmiului, precum și de natura anodului. Din cauza acestor influențe multiple, datele din literatură diferă între anumite limite, concluziile obținute fiind valabile pentru soluții rezultate din aceeași materie primă și prin același flux tehnologic, cu limitele de concentrație și compoziție apropiate.

Bibliografie

1. Antropov, L., Teoretical Electrochemistry, Mir Publisher, Moscova, 1972.
2. Facsko, Gh., Tehnologie electrochimică, Ed. tehnică, 1969, p.109.
3. Oprea, F., Ilinescu, E., Segărceanu, T. și Vișa, I. Metalurgiile elementelor însoțitoare ale metalelor neferoase uzuale, Ed. tehnică, 1968, p. 150.
4. Cijikov, D., M. Kadmii, Izdatelistvo Nauka, Moscova, Ed. a II-a, 1967.
5. Mealey, M., E/MJ, 1, 1973, p. 75.
6. Segărceanu, T., Cornea, A., Vlădulescu, M. și Velea., T. Rev. Chim. 1, 1976, p. 20.
7. Cornea, A., Segărceanu, T., Velea, T. și Vlădulescu, M., date nepublicate.

CONSTANTIN CALISTRU
ILIE SIMINICEANU
CORNELIU PETRILĂ

Modelarea procesului de sinteză a amoniacului

I. Analiza procesului pe calculator pe baza modelului matematic la echilibru

D.C. 661.51:001.57

The mathematical model for the balanced development of the industrial process of ammonia synthesis has been established taking into consideration five parameters, namely the final temperature, the pressure, the initial molar fractions of the amonia and inerts as well as the molar ratio of the reagents. The analysis of the results obtained by solving the model by means of a computer reveals the possibilities of intensifying the process and reducing the energy consumptions by using some non-stoichiometric ratios. Some examples are given to illustrate the utilization of the new data in working out the theoretical and real balances and estimating the efficiency of the present industrial reactors.

Majoritatea datelor din literatura de specialitate consacrată determinării compoziției la echilibru în procesul de sinteză a amoniacului se referă la cazul ipotetic în care masa de reacție inițială este formată numai din reactanți în raport stoichiometric [1—8]. Există, de asemenea, unele referiri la influența componentelor inerte și a amoniacului din masa de reacție inițială la un raport stoichiometric al reactanților [5—8].

Determinarea compoziției de echilibru în cazul în care masa de reacție inițială conține amoniac, substanțe inerte, precum și reactanți în rapoarte nestoichiometrice este puțin studiată în literatură [6, 8, 9]. După cum afirmă autorii, lucrarea [9] este prima în care se abordează această problemă. Cercetarea atentă a acestei lucrări arată însă că în realitate ea nu se referă la cazul amestecurilor inițiale nestoichiometrice, deoarece mărimea (A), prin care autorii Tiklis și Kulikova notează raportul $\frac{n_{H_2}}{n_{N_2}}$, este identică cu raportul $\frac{n^0_{H_2}}{n^0_{N_2}}$ numai în cazul în care $\frac{n^0_{H_2}}{n^0_{N_2}} = 3$.

Determinarea exactă a compoziției de echilibru în procesul de sinteză a amoniacului are o deosebită importanță în analiza funcționării reactoarelor industriale pe baza comparării bilanțurilor reale cu cele teoretice. În plus, valoarea gradului de transformare la echilibru, precum și ecuațiile algebrice de bilanț de masă intră în componența modelului matematic complet al reactorului datorită formei specifice a ecuației cinetice propusă de către Temkin pentru procesul reversibil de sinteză a amoniacului [10].

Această lucrare își propune să răspundă acestor cerințe practice de perfecționare a modelului matematic al procesului, corespunzător desfășurării sale în reactoarele industriale actuale. Datele obținute prin rezolvarea modelului matematic la echilibru pe calculator, în cazul unor amestecuri inițiale nestoichiometrice, pot fi folosite pentru conceperea unor noi reactoare perfecționate.

1. Ecuațiile algebrice de bilanț de masă

Procesul industrial de sinteză a amoniacului este un proces tip contact având următoarea ecuație caracteristică:

$$[N_2 + H_2 + NH_3 + A'']_g + [K]_s \rightarrow [NH_3 + N_2 + H_2 + A'']_g + [K]_s \quad (1)$$

Procesele elementare de transformare de masă incluse sînt:

$$N_{2[\ ]g} \rightleftarrows [N_2]_{ads} \quad (2)$$

$$H_{2[\ ]g} \rightleftarrows [H_2]_{ads} \quad (3)$$

$$\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 \rightleftarrows NH_3 \quad (4)$$

$$[NH_3]_{ads} \rightleftarrows NH_{3[\ ]g} \quad (5)$$

Pentru stabilirea ecuațiilor algebrice de bilanț de masă se ia în considerație numai ecuația stoichiometrică a reacției chimice (4). Pe baza acestei ecuații se obțin următoarele relații de definiție a gradului de transformare:

$$\eta_{N_2} = \frac{n^0_{N_2} - n_{N_2}}{n^0_{N_2}} = \frac{n^0_{H_2} - n_{H_2}}{3n^0_{N_2}} = \frac{n_{NH_3} - n^0_{NH_3}}{2n^0_{N_2}} \quad (6)$$

Utilizînd relațiile (6) și ecuația caracteristică (1) se obțin ecuațiile de bilanț, forma *a*, din tabelul 1. În același tabel sînt prezentate și ecuațiile în care η_{N_2} a fost înlocuit prin x_{NH_3} (forma b).

Tabelul 1

ECUAȚIILE ALGEBRICE DE BILANȚ AL COMPONENTELOR

Componenta	Ecuații de bilanț		Compoziție	
	a	*b*	*a*	*b*
N_2	$n_{N_2} = n^0_{N_2} - n^0_{N_2} \cdot \tau_{iN_2}$	$n_{N2} = n^0_T \dfrac{\left(x^0_{N_2} + 1/2\, x^0_{NH_3}\right)\left(1 + x_{NH_3}\right) - x_{NH_3}\left(1 + x^0_{NH_3}\right)}{1 + x_{NH3}}$	$x_{N_2} = \dfrac{x^0_{N_2}\left(1 - \tau_{iN_2}\right)}{1 - 2x^0_{N_2} \cdot \tau_{iN_2}}$	$x_{N2} = \dfrac{\left(x^0_{N_2} + 1/2 x^0_{NH_3}\right)\left(1 + x_{NH_3}\right) - x_{NH_3}\left(1 + x^0_{NH_3}\right)}{1 + x^0_{NH_3}}$
H_2	$n_{H_2} = n^0_{H_2} - 3\, n^0_{H_2} \cdot \tau_{iN2}$	$n_{H_2} = n^0_T \dfrac{\left(x^0_{H_2} + 3/2\, x^0_{NH_3}\right)\left(1 + x_{NH_3}\right) - x_{NH_3}\left(1 + x^0_{NH_3}\right)}{1 + x_{NH3}}$	$x_{H_2} = \dfrac{x^0_{H_2} - 3\, x^0_{N_2} \cdot \tau_{iN_2}}{1 - 2\, x^0_{N_2} \cdot \tau_{iN_2}}$	$x_{H2} = \dfrac{\left(x^0_{H_2} + 3/2\, x^0_{NH_3}\right)\left(1 + x_{NH_3}\right) - x_{NH_3}\left(1 + x^0_{NH_3}\right)}{1 + x^0_{NH_3}}$
NH_3	$n_{NH_3} = n^0_{NH_3} + 2\, n^0_{N_2} \cdot \tau_{iN_2}$	$n_{NH_3} = n^0_T \dfrac{x_{NH_3}\left(1 + x^0_{NH_3}\right)}{1 + x_{NH3}}$	$x_{NH_3} = \dfrac{x^0_{NH_3} + 2x^0_{N_2} \cdot \tau_{iN_2}}{1 - 2x^0_{N_2} \cdot \tau_{iN_2}}$	$x_{NH_3} = x_{NH_3}$
A''	$n_{A''} = n^0_{A''}$	$n_{A''} = n^0_T \cdot x^0_{A''}$	$x_{A''} = \dfrac{x^0_{A''}}{1 - 2\, x^0_{N_2} \cdot \tau_{iN_2}}$	$x_{A''} = \dfrac{x^0_{A''}\left(1 + x_{NH_3}\right)}{1 + x^0_{NH_3}}$
Total	$n_T = n^0_T\left(1 - 2\, x^0_{N_2} \cdot \tau_{iN_2}\right)$	$n_T = n^0_T \dfrac{1 + x^0_{NH_3}}{1 + x_{NH3}}$	$\sum x_i = 1$	$\sum x_i = 1$

Tabelul 2

ECUAȚIILE ECHILIBRULUI TERMODINAMIC

Nr.	Ipoteze	Ecuația echilibrului termodinamic	Relații auxiliare
1	$x^0_{NH_3} \neq 0$ $x^0_{A''} \neq 0$ $\dot{x}^0_{H_2} \neq 3$	$F(\tau_{iN2}) = \dfrac{\left(x^0_{NH_3} + 2\, x^0_{N_2} \cdot \tau_{iN_2}\right)\left(1 - 2\, x^0_{N_2} \cdot \tau_{iN_2}\right)}{P \cdot \left(x^0_{N_2}\right)^2 \sqrt{\left(1 - \tau_{iN_2}\right)\left(\dot{x}^0_{H_2} - 3\, \tau_{iN_2}\right)^3}} - K_p.$	$x^0_{N_2} = \dfrac{1 - x^0_{NH_3} - x^0_{A''}}{1 + \dot{x}^0_{H_2}}$
2	$x^0_{NH_3} \neq 0$ $x^0_{A''} \neq 0$ $\dot{x}^0_{H_2} = 3$	$4\,(K+1) \cdot x^{0^2}_{N_2} \cdot \tau^2_{iN_2} - 2\, x^0_{N_2}\left(4\, K \cdot x^0_{N_2} - x^0_{NH_3} + 1\right) \cdot \tau_{iN_2} + 4\, K \cdot x^{0^2}_{N_2} - x^0_{NH_3} = 0$	$K = \dfrac{3\sqrt{3}}{4} \cdot P \cdot K_p;$ $x^0_{N_2} = \dfrac{1 - x^0_{NH_3} - x^0_{A''}}{4}$
3	$x^0_{NH_3} = 0$ $x^0_{A''} = 0$ $\dot{x}^0_{H_2} = 3$	$(1 + K)\tau^2_{iN_2} - 2\,(1 + K)\,\tau_{iN_2} + K = 0$	$K = \dfrac{3\sqrt{3}}{4} \cdot P \cdot K_p;$ $x^0_{N_2} = 1/4.$

Tabelul 3

ECUAȚII PENTRU CALCULUL CONSTANTEI DE ECHILIBRU K_f

Nr.	Ecuația $K_f = F(T)$	Sursa datelor
1	$\lg K_f = \frac{1981{,}884656}{T} - 3{,}799449 \cdot \lg T + 8{,}69232 \cdot 10^{-4} \cdot T - 7{,}7571 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 5{,}364417$	[11]
2	$\lg K_f = \frac{2006{,}794783}{T} - 3{,}67075 \cdot \lg T + 7{,}64697 \cdot 10^{-4} \cdot T + 3{,}666814 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 - 8{,}467258 \cdot 10^{-12} \cdot T^3 + 5{,}036652$	[13,16,17]
3	$\lg K_f = \frac{2001{,}6}{T} - 2{,}691122 \cdot \lg T - 5{,}51926 \cdot 10^{-5} \cdot T + 1{,}848863 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 2{,}6899$	[14, 18]

Tabelul 4

VALORILE CONSTANTEI K_f OBȚINUTE CU RELAȚIILE DIN TABELUL 3

Ecuația \ T, K	473	573	673	773	873	973
1	0,4244	0,03854	0,006267	0,001454	0,000424	0,000144
2	0,6736	0,07277	0,01464	0,004362	0,001695	0,0007964
3	0,5459	0,06145	0,01257	0,003751	0,00145	0,0006709

2. Modelul matematic al desfășurării procesului la echilibru

Deoarece procesul de sinteză a amoniacului are loc la presiuni ridicate, constanta de echilibru a reacției (4) se definește în funcție de fugacitățile componentelor. Utilizînd relațiile Lewis-Randall, ecuația de definiție a constantei de echilibru devine:

$$K_f = K_\gamma \cdot \frac{1}{P} \cdot \frac{x_{NH_3}}{x_{N_2}^{1/2} \cdot x_{H_2}^{3/2}} \qquad (7)$$

Prin substituția ecuațiilor algebrice de bilanț din tabelul 1 în ecuația (7) se obține ecuația echilibrului termodinamic. În forma cea mai generală, această ecuație arată dependența gradului de transformare la echilibru de temperatură (T), presiune (P) și compoziția inițială a masei de reacție caracterizată prin trei mărimi: fracția molară a amoniacului ($x^0_{NH_3}$), fracția molară a substanțelor inerte ($x^0_{A''}$), precum și raportul molar al reactanților ($\dot{x}^0_{H_2}$).

Pentru a facilita compararea rezultatelor obținute în această lucrare cu cele existente în literatura de specialitate s-au dezvoltat trei variante ale ecuației echilibrului termodinamic, prezentate în tabelul 2.

În această lucrare se utilizează prima ecuație din tabelul 2, deoarece aceasta reprezintă forma cea mai generală.

Pentru determinarea constantei K_p există ecuații empirice obținute prin corelarea datelor experimentale de echilibru la diferite temperaturi și presiuni [2, 3, 6]. Dintre ecuațiile empirice cea mai cunoscută este ecuația Larson-Dodge [6]:

$$\lg K_p = \lg \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{3/2}} = \frac{2074{,}8}{T} - 2{,}4943 \lg T - \beta T + 1{,}8564 \cdot 10^{-7} T^2 + j \qquad (8)$$

Pentru constantele β și j există valori corespunzătoare presiunilor de 10, 30, 50, 100, 300, 600 și 1000 at [6]. Datorită posibilităților reduse de utilizare a unor asemenea ecuații empirice sînt preferate, pentru analiza pe calculator, „ecuațiile teoretice".

Deși principiile calculului echilibrului chimic la presiuni ridicate sînt bine precizate în literatură [11, 12], există mari discrepanțe între ecuațiile pentru K_f(T) existente [11, 13, 14), precum și între valorile constantelor K_γ. Principalele ecuații de calcul al constantei K_f indicate în literatură s-au adus sub o formă unitară și sînt prezentate în tabelul 3.

Ecuațiile din tabel s-au testat pe calculator. În tabelul 4 sînt prezentate valorile numerice obținute cu cele trei ecuații. Pe baza acestor calcule s-a ales ultima ecuație din tabelul 3, deoarece aceasta dă valorile cele mai apropiate de cele experimentale [2, 6].

Pentru determinarea coeficienților de fugacitate ai componentelor și, deci, a constantei K_γ se utilizează integrarea grafică sau analitică a ecuației [12]:

$$\lg \gamma = \frac{1}{2{,}303\ RT} \cdot \int_0^P (V_R - V_{id})\, dP \qquad (9)$$

Integrarea analitică a ecuației (9) se face înlocuind V_R sau P dintr-o ecuație de stare a gazelor reale. În literatură există un număr mare de ecuații empirice de stare, precum și ecuații de stare cu coeficienți

viriali. Dintre ecuațiile empirice, ecuația modificată a lui Berthelot [12] duce la relații finale simple și suficient de precise pentru presiuni $\leqslant$ 200 at. În lucrarea [21] s-a utilizat relația Redlich-Kwong obținîndu-se în final valori suficient de apropiate de cele experimentale [2]. Totuși, datorită, faptului că ecuațiile empirice de stare conțin un număr de constante, lipsite adesea de o fundamentare fizică riguroasă, precum și datorită domeniilor limitate de presiuni în care se pot aplica, este indicată integrarea grafică a ecuației (9) pe baza datelor experimentale. De această proveniență sînt relațiile $\gamma = F(P,T)$ indicate în literatură [14], precum și relația (13) utilizată în această lucrare pentru K_γ [13].

În tabelul 5 sînt prezentate valorile constante K_p calculate cu relațiile (12) și (13) în comparație cu valorile experimentale existente în literatură [2, 6].

Modelul matematic al procesului de sinteză a amoniacului, corespunzător desfășurării sale la echilibru, este deci alcătuit din ecuațiile:

$$F(\eta_{N_2}) = \frac{\left(x^0_{NH_3} + 2\,x^0_{N_2}\eta_{N_2}\right)\left(1 - 2\,x^0_{N_2}\eta_{N_2}\right)}{P x^{0^2}_{N_2}\sqrt{\left(1-\eta_{N_2}\right)\left(\dot{x}^0_{H_2} - 3\,\eta_{N_2}\right)^3}} - K_p \qquad (10)$$

unde:

$$K_p = \frac{K_f}{K_\gamma} \qquad (11)$$

$$\lg K_f = \frac{2001{,}6}{T} - 2{,}691122 \lg T - 5{,}519265\cdot 10^{-5} T + 1{,}848863\cdot 10^{-7} T^2 + 2{,}6899 \qquad (12)$$

$$K_\gamma = 1{,}7343 - 8{,}143\cdot 10^{-4} P + (5{,}714\cdot 10^{-7} P - 2{,}6714\cdot 10^{-3}) T + 2{,}0\cdot 10^{-6} T^2 \qquad (13)$$

$$x^0_{N_2} = \frac{1 - x^0_{NH_3} - x^0_{A''}}{1 + \dot{x}^0_{H_2}} \qquad (14)$$

3. Analiza procesului pe calculator, pe baza modelului matematic la echilibru

Sistemul ecuațiilor (10)—(14) s-a programat în limbaj FORTRAN pentru calculatorul FELIX C 256. Schema logică pentru rezolvarea modelului matematic la echilibru este redată în figura 1. Parametrii au fost modificați în următoarele intervale:

$$P = 10\text{—}600 \text{ at}; \; T = 473\text{—}973\text{K}; \; x^0_{NH_3} = 0{,}00\text{—}0{,}10$$
$$x^0_{A''} = 0{,}00\text{—}0{,}20; \; \dot{x}^0_{H_2} = 1{,}00\text{—}6{,}00$$

Rezultatele obținute se concretizează într-un număr mare de tabele de tipul tabelului 6.

Pentru cazul în care $x^0_{A''} = x^0_{NH_3} = 0$, iar $\dot{x}^0_{H_2} = 3$, valorile obținute coincid practic cu datele experimentale existente în literatură. Astfel, pentru compoziția inițială: la $T = 773$ K și $P = 300$ at, din tabelul 6 rezultă $\eta_{N_2} = 0{,}418019$. Pentru aceleași valori ale parametrilor, în literatură [6] se indică $x_{NH_3} = 0{,}2644$, valoare care corespunde unui grad de transformare $\eta_{N_2} = 0{,}418222$.

Pentru evidențierea influenței cantitative a parametrilor asupra gradului teoretic de transformare s-au trasat diagramele din figurile 2—5.

În figura 2 s-a reprezentat variația gradului de transformare teoretic cu raportul molar inițial $\dot{x}^0_{H_2}$ pentru diferite temperaturi, la $P = 300$ at, $x^0_{A''} = 0{,}15$ și $x^0_{NH_3} = 0{,}03$. Se poate remarca faptul că raportul molar $\dot{x}^0_{H_2}$ influențează pozitiv valoarea η_{N_2} în special la temperaturi $\leqslant$ 773 K. Prin urmare, utilizarea excesului de hidrogen este un factor important de creștere a productivității reactorului.

Figura 3 arată influența temperaturii în aceleași condiții.

În figura 4 este reprezentată influența parametrilor $x^0_{NH_3}$, $x^0_{A''}$ și T la $P = 300$ at și $\dot{x}^0_{H_2} = 3$. Această diagramă demonstrează faptul că mărimile $x^0_{NH_3}$ și $x^0_{A''}$ influențează substanțial valoarea lui $\eta^0_{N_2}$ și, în special, la temperaturi ridicate. Astfel, la $T = 773$ K, $P = 300$

Tabelul 5

VALORILE CONSTANTEI K_p CALCULATE ÎN COMPARAȚIE CU CELE EXPERIMENTALE

T, K \ P, at.		10	50	100	300	600
573	CALC.	0,071844	0,073518	0,075723	0,086046	0,128165
	EXP.	0,06238	0,06654	0,06966	0,08667	0,17330
673	CALC.	0,014999	0,015313	0,015725	0,017619	0,02505
	EXP.	0,01282	0,01310	0,01379	0,01717	0,02761
773	CALC.	0,004358	0,004434	0,004534	0,004983	0,005852
	EXP.	0,00378	0,00384	0,00409	0,00501	0,00646
873	CALC.	0,001570	0,001592	0,001620	0,001742	0,001966
	EXP.	0,00152	0,00146	0,00153	0,00190	0,0020
973	CALC.	0,000653	0,000660	0,000688	0,000755	0,00086
	EXP.	0,00071	0,00066	0,00070	0,00087	0,00085

Tabelul 6

VALORILE GRADULUI DE TRANSFORMARE TEORETIC LA $T = 773$ K ȘI $P = 300$ at

$x^0_{H_2}$	$x^0_{NH_3}$ / $x^0_{A'}$	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,08	0,10
1	0,00	0,157205	0,151862	0,146401	0,140816	0,135106	0,129262	0,123284	0,110905	0,097930
	0,05	0,152980	0,147256	0,141396	0,135399	0,129260	0,122975	0,116536	0,103179	0,089145
	1,10	0,148606	0,142449	0,136141	0,129677	0,123053	0,116263	0,109297	0,094814	0,079577
	0,15	0,144067	0,137419	0,130601	0,123606	0,116427	0,109059	0,101491	0,085730	0,069079
	0,20	0,139342	0,132134	0,124732	0,117127	0,109311	0,101275	0,093011	0,075755	0,057462
2	0,00	0,301018	0,292397	0,283501	0,274600	0,265414	0,256828	0,246438	0,226613	0,205882
	0,05	0,292351	0,283154	0,273753	0,264142	0,254313	0,244261	0,233977	0,212680	0,190356
	0,10	0,283452	0,273606	0,263531	0,253218	0,242661	0,231848	0,220772	0,197793	0,173640
	0,15	0,274289	0,263709	0,252865	0,241753	0,230361	0,218678	0,206694	0,181775	0,155503
	0,20	0,264832	0,253409	0,241686	0,229655	0,217301	0,204614	0,191577	0,164403	0,135653
3	0,00	0,418019	0,406262	0,394265	0,382020	0,369521	0,356759	0,343724	0,316806	0,288689
	0,05	0,405722	0,393202	0,380415	0,367350	0,353997	0,340348	0,326392	0,297519	0,267287
	0,10	0,393130	0,379750	0,366066	0,352070	0,337748	0,323088	0,308081	0,276971	0,244303
	0,15	0,380200	0,365841	0,351138	0,336077	0,320645	0,304829	0,288613	0,254920	0,219434
	0,20	0,366885	0,351407	0,335532	0,319247	0,302536	0,285380	0,267764	0,231069	0,192283
4	0,00	0,511403	0,496962	0,482216	0,467154	0,451766	0,436045	0,419978	0,386765	0,352036
	0,05	0,496609	0,481211	0,465470	0,449374	0,432915	0,416079	0,398854	0,363185	0,325797
	0,10	0,481429	0,464949	0,448082	0,430817	0,4131383	0,395035	0,376489	0,338012	0,297570
	0,15	0,465811	0,448102	0,429953	0,411353	0,392283	0,372725	0,352664	0,310950	0,266973
	0,20	0,449696	0,430581	0,410965	0,380830	0,370156	0,348921	0,327106	0,281627	0,233518
5	0,00	0,585398	0,568825	0,551861	0,534495	0,516718	0,498517	0,479882	0,441260	0,400748
	0,05	0,569176	0,551434	0,533257	0,514632	0,495547	0,475989	0,455945	0,414338	0,370599
	0,10	0,552437	0,533379	0,513834	0,493786	0,473221	0,452124	0,430480	0,385465	0,338027
	0,15	0,535128	0,514578	0,493479	0,471814	0,449561	0,426705	0,403222	0,354291	0,302577
	0,20	0,517184	0,494933	0,472056	0,448533	0,424342	0,399456	0,373853	0,320375	0,263669
6	0,00	0,643898	0,625708	0,607016	0,587819	0,568100	0,547854	0,527064	0,483813	0,438235
	0,05	0,627102	0,607522	0,587393	0,566700	0,545434	0,523577	0,501119	0,454333	0,404937
	0,10	0,609642	0,588505	0,566758	0,544383	0,521365	0,497689	0,473336	0,422526	0,368766
	0,15	0,591460	0,568566	0,544983	0,520699	0,495690	0,469939	0,443421	0,387992	0,329196
	0,20	0,572489	0,547593	0,521918	0,495448	0,468155	0,440016	0,411000	0,350223	0,285558

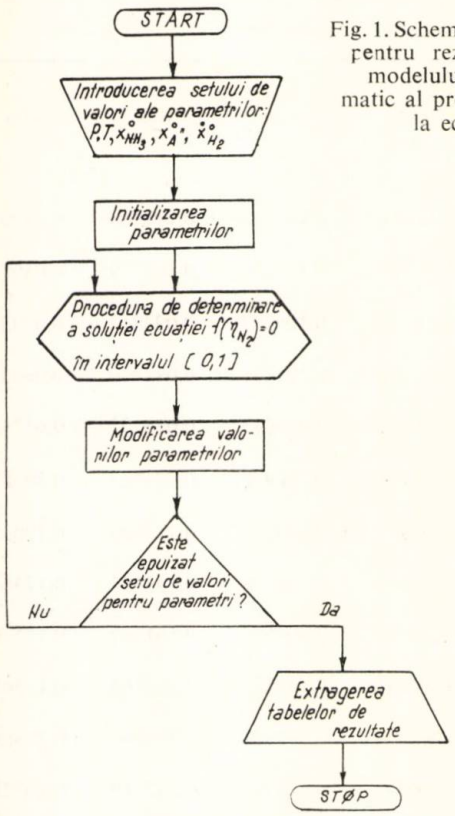


Fig. 1. Schema logică pentru rezolvarea modelului matematic al procesului la echilibru.

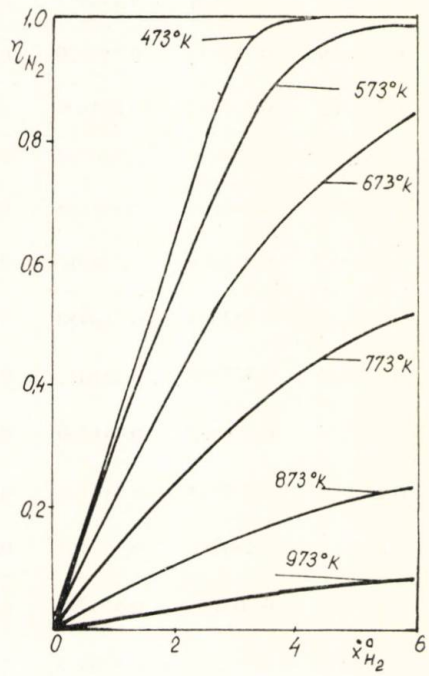


Fig. 2. Variația gradului de transformare la echilibru cu $\dot{x}^0_{H_2}$, la diferite temperaturi, cînd $x^0_{A''} = 0{,}15$, $x^0_{NH_3} = 0{,}03$, $P = 300$ at.

at, $\dot{x}^0_{H_2} = 3$ gradul de transformare teoretic scade de la $\eta_{N_2} = 0{,}418019$, atunci cînd $x^0_{NH_3} = x^0_{A''} = 0$ la valoarea $\eta_{N_2} = 0{,}302536$, cînd se consideră $x^0_{NH_3} = 0{,}05$ și $x^0_{A''} = 0{,}15$. Utilizarea, în aceste condiții, a datelor din literatură [6] pentru reactorul real duce la o eroare de 38,3%.

Din figura 5 rezultă influența crescîndă a presiunii asupra lui η_{N_2} cu cît crește raportul molar $\dot{x}^0_{H_2}$. De asemenea, se vede că mărirea excesului de hidrogen permite folosirea unor presiuni mai scăzute pentru a se obține același η_{N_2}. Astfel, la $T = 673$ K, $x^0_{NH_3} = 0{,}03$ $x^0_{A''} = 0{,}15$, creșterea raportului molar de la valoarea

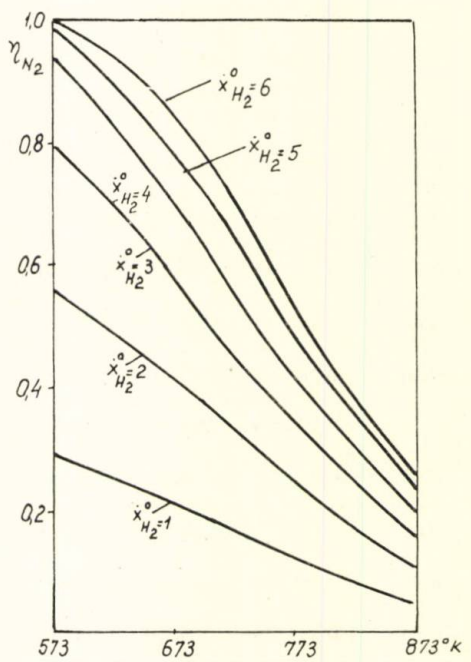


Fig. 3. Dependența gradului de transformare la echilibru de temperatură la diferite rapoarte $\dot{x}^0_{H_2}$, cînd $P = 300$ at., $x^0_{A''} = 0{,}15$, $x^0_{NH_3} = 0{,}03$.

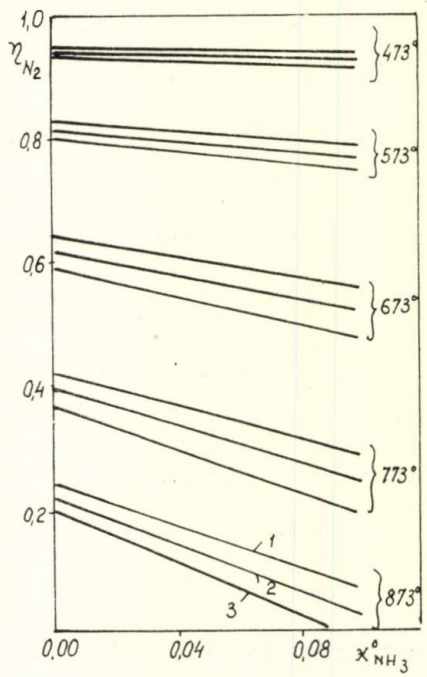


Fig. 4. Dependența lui η_{N_2} de $x^0_{NH_3}$ și $x^0_{A''}$ la diferite temperaturi cînd $\dot{x}^0_{H_2} = 3$, $P = 300$ at:
1 — $x^0_{A''} = 0{,}00$; *2* — $x^0_{A''} = 0{,}10$; *3* — $x^0_{A''} = 0{,}20$.

3 la 4 permite scăderea presiunii de la 300 la 195 at, pentru a se obține aceeași valoare a gradului de transformare $\eta_{N_2} = 0{,}575$. Avîndu-se în vedere folosirea recirculării, este evident efectul utilizării amestecurilor îmbogățite în hidrogen asupra scăderii consumului de energie în ciclul de sinteză.

4. Bilanț real — bilanț teoretic

Prin înlocuirea gradului de transformare real, obținut într-o instalație experimentală la anumite valori ale parametrilor, în ecuațiile de bilanț, se obține bilanțul real. Bilanțul teoretic se elaborează utilizînd valoarea gradului de transformare teoretic obținut prin rezolvarea modelului matematic la echilibru, la aceleași valori ale parametrilor. Compararea celor două bilanțuri reprezintă o cale simplă de control al eficienței proceselor industriale. Astfel, la $T = 673$K (temperatura la ieșirea din reactor), $P = 310$ at, $x^0_{NH_3} = 0{,}0305$ și $x^0_{A''} = 0{,}15$, prin rezolvarea ecuațiilor (10)—(14) se obține valoarea teoretică a gradului de transformare $\eta_{N_2} = 0{,}578$. În aceleași condiții de lucru, înlocuind concentrațiile măsurate pe un reactor experimental ($x^0_{NH_3} = 0{,}305$, $x_{N_2} = 0{,}2051$, $x_{NH_3} = 0{,}1839$) se obține $\eta_{N_2} = 0{,}3163$ utilizînd relația:

$$\eta_{N_2} = \frac{x_{NH_3} - x^0_{NH_3}}{2\, x^0_{N_2}\,(1 + x_{NH_3})} \qquad (15)$$

Diferența mare dintre valoarea reală (0,3163) și valoarea maximă posibilă în aceleași condiții (0,578) corespunde unei eficiențe de 54,72% și indică faptul că instalația analizată dispune de mari rezerve de perfecționare.

5. Concluzii

S-au elaborat ecuațiile algebrice de bilanț, precum și ecuațiile echilibrului termodinamic, în trei variante, pentru procesul industrial de sinteză a amoniacului. În urma analizei critice a datelor din literatură s-au stabilit cele mai potrivite ecuații de calcul al constantei de echilibru și s-a scris modelul matematic al procesului la echilibru pentru cazul cel mai general. Modelul matematic astfel conceput s-a rezolvat pe calculator pentru intervale largi ale parametrilor P, T, $x^0_{NH_3}$, $x^0_{A''}$ și $\dot{x}^0_{H_2}$. S-au obținut noi date care ilustrează, în special, influența excesului de hidrogen și a prezenței substanțelor inerte și a amoniacului în masa de reacție inițială. Se exemplifică utilizarea bilanțurilor teoretice și reale la controlul eficienței procesului industrial.

Notații și indici

A''	— inerte (CH_4 + Ar)
$F(\eta_{N_2})$, $F(T)$	— funcții.
f	— fugacitatea, indice subscris la constanta K_f.
β, j	— constante ce depind de presiune, în ecuația (8).
K	— constanta definită în tabelul 2.
$[K]_s$	— catalizator în faza solidă.
K_f	— constanta de echilibru.
K_p	— constanta definită prin relația (11).
K_γ	— constanta definită prin relația $K_\gamma = \frac{\gamma_{NH_3}}{\gamma_{N_2}^{1/2}\,\gamma_{H_2}^{3/2}}$

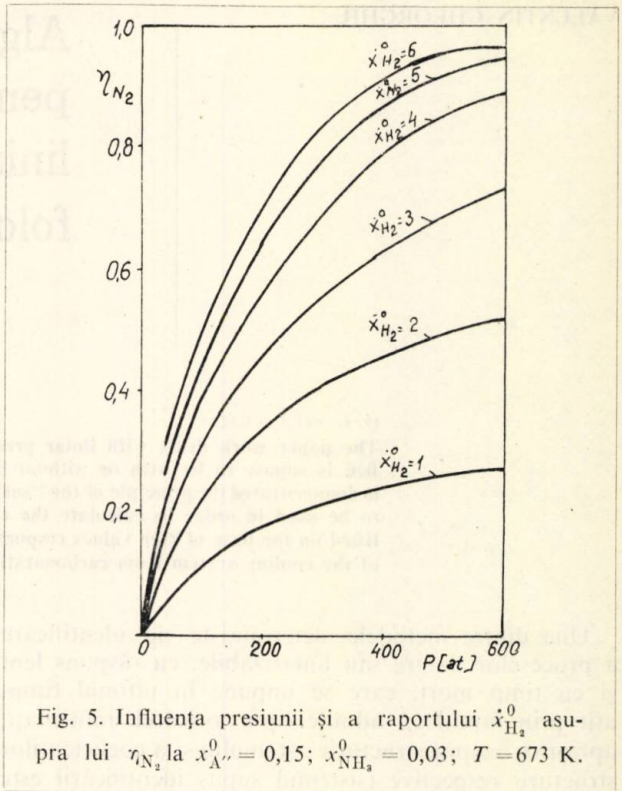


Fig. 5. Influența presiunii și a raportului $\dot{x}^0_{H_2}$ asupra lui η_{N_2} la $x^0_{A''} = 0{,}15$; $x^0_{NH_3} = 0{,}03$; $T = 673$ K.

P	— presiunea totală, at.
p_{N_2} p_{NH_3} p_{H_2}	— presiuni parțiale, at.
R	— constanta universală a gazelor (= 1,98717 cal/mol. grd.).
x_{N_2} x_{H_2} x_{NH_3}, $x_{A''}$	— fracțiile molare ale componentelor.
$\dot{x}^0_{H_2}$	— raportul molar $n^0_{H_2}/n^0_{N_2}$.
n_{N_2}, n_{H_2}, n_{NH_3} $n_{A''}$	— debitele molare ale componentelor, kmol/s.
f	— coeficient de fugacitate.
η_{N_2}	— gradul de transformare a azotului.
o suprascris	— mărimi inițiale.
T subscris	— total.
$N_2[\,]_g$	— azotul din faza gazoasă.
$[N]_{2ads}$	— azotul din stratul de adsorbție.
$[\,]_g$	— simbol pentru faza gazoasă.

Bibliografie

1. Haber, F. și Le Rosignol. Z. Elektrochem. Anorg. Phys, Chem., **14**, 1908, p. 181; **20**, 1914, p. 597; **21**, 1915, p. 87.
2. Larson, A. T. și Dodge, R. L. J. Am. Chem. Soc., **46**, 1924, p. 367; **45**, 1923, p. 2 918.
3. Dodge, B. F. Trans. Am. Mech. Eng., **75**, 1953, p. 331.
4. Gillespie, L. J. și Beattie, J. A. J. Am. Chem. Soc, **52**, 1930, p. 4 239.
5. Winchester, L. J. și Dodge, B F. A. I. Ch. E. Journal, **2**, 1956, p. 431.
6. * * * — Sprovocinic azotcica, tom. I, Izd. Himia, Moskva, 1967, p. 365.
7. Blasiak, E. ș.a. — Technologia zwiazkov azotowych, tom. I., PWT Warsszawa, 1955, p. 514.
8. Tonca, E. și Mătasă, C. Tehnologia modernă a azotului legat, Ed. tehnică, București, 1965, p. **128**.
9. Tiklis, D. S. și Kulikova, N. A. Him. prom., nr. 3, 1962, p. 172.
10. Temkim, M. I. J. Fiz. himii, **21**, 1950, p. 1312.
11. Karapetianț, M. H. Termodinamica chimică (traducere din limba rusă) Ed. tehnică, București, 1956.
12. Ewell, R. H. Ind. Eng. Chem., **32**, nr. 2, 1940, p. 147.
13. Shah, M. I. Ind. Eng. Chem., **59**, nr. 1, 1967, p. 72.
14. Dyson, D. C. și Simon, I. M. Ind. Chem. Fundamentals, **7**, nr. 4, 1968, p. 605.
15. Samuels, M. R. și Eliassen, I. D. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop., **11**, nr. 3, 1972, p. 383.
16. Hougen, O. A. și Watson, K. M. Chemical Process Principles, Part. III, Wiley, New York, 1962.
17. Walas, S. M. Reaction Kinetics for chemical Engineers, Mc. Graw Hill, New York, 1959, p. 282.
18. Gillespie, L. I. și Beattie, B. F. Phys. Rev., **36**, 1930, p. 743.
19. Cooper, H. W. Hydrocarbon Process Petrol Rafiner, **46**, 1967. p. 159.
20. Newton, R. H. Ind. Eng. Chem., **27**, 1935, p. 302.
21. Peter, S. și Wenzel, H. Chemie Ing. Techn., **45**, 1973, p. 573

* * *

VALENTIN GHEORGHIU

Algoritm și program de calcul pentru identificarea proceselor liniare, lente cu și fără timp mort, folosind metoda suprafețelor

D. C. 681.3:661.32

The paper work deals with liniar process identification. The process to be identified is supose to be with or without dead time. In the content of the paper work is demonstrated the principle of the "surface method", the algorithm and the programm to be used in order to calculate the transfer function of the procesuss to be identified on the base of step values response. As an example is used the step response of the cooling system from carbonatation reactor utilysed in soda ash plant.

Una dintre metodele deterministe de identificare a proceselor liniare sau liniarizabile, cu răspuns lent și cu timp mort, care se impune în ultimul timp, atît prin faptul că admite lipsa oricărei informații apriorice asupra structurii sistemului și a coeficienților structurii respective (sistemul supus identificării este considerat de tip „cutie neagră"), cît și pentru precizia ridicată a metodei, în comparație cu alte metode grafo-analitice, este metoda suprafețelor.

Din punct de vedere al echipamentelor de experimentare utilizate, acestea nu ridică cerințe speciale; echipamentele prevăzute în cadrul instalațiilor de automatizare convențională pot fi utilizate cu bune rezultate, cu condiția să existe o verificare metrologică prealabilă.

Semnalele de excitare a sistemelor supuse identificării pot fi de tip impuls, treaptă sau rampă; semnalul de tipul treaptă este recomandabil, deoarece poate fi generat cu o bună aproximație foarte ușor.

Este cunoscut că forma generală a funcției de transfer (a modelului matematic), către care tind procesele liniare cu timp mort, supuse testării, are expresia:

$$H(\dot{s}) = \frac{b_m s^m + b_{m-1} s^{m-1} + \ldots + b_1 \cdot s + b_0}{a_n s^n + a_{n-1} s^{n-1} + \ldots . + a_1 s + 1} e^{-s\tau m} \qquad (1)$$

cu a_i, b_i reali, constanți, m și n numere întregi, reale și pozitive, iar $s = \sigma + j\omega \in s$ cu $s \subset C^2$

În cazul sistemelor considerate în limitele prezentului studiu, gradul numitorului este mai mare, sau cel mult egal cu gradul numărătorului ($n \geqslant m$).

Ecuația diferențială corespunzătoare, sub formă operațională, este:

$$a_n X_e(s) + a_{n-1} X_e(s) + \ldots + a_1 X_e(s) + X_e(s) = \\ = b_m X_i(s) + b_{m-1} X_i(s) + \ldots + b_1 X_i(s) + b_0 X_i(s), \qquad (2)$$

iar în domeniul timpului:

$$a_n \frac{d^n_{x_e}(t)}{dt^n} + a_{n-1} \frac{d^{n-1} x_e(t)}{dt^{n-1}} + \ldots + a_1 \frac{dx_e(t)}{dt} + x_e(t) = \\ = b_m \frac{d^m_{x_i}(t - \tau_m)}{dt_m} + b_{m-1} \frac{d^{m-1}_{x_i}(t - \tau_m)}{dt} + \ldots \\ \ldots + b_1 \frac{dx_i(t - \tau_m)}{dt} + b_0 x_i(t - \tau_m) \qquad (3)$$

Fie răspunsul indicial al sistemului supus identificării cel dat în figura 1.

Din graficul răspunsului indicial prezentat în figura 1 a se poate determina direct valoarea timpului mort τ_m, prin citirea acestuia pe axa timpului, rămînînd de determinat coeficienții a_i, b_i.

Folosind teorema valorii finale din calculul operațional, se poate scrie:

$$\lim_{t \to \infty} x_e(t) = s \lim_{s \to 0} X_e(s), \qquad (4)$$

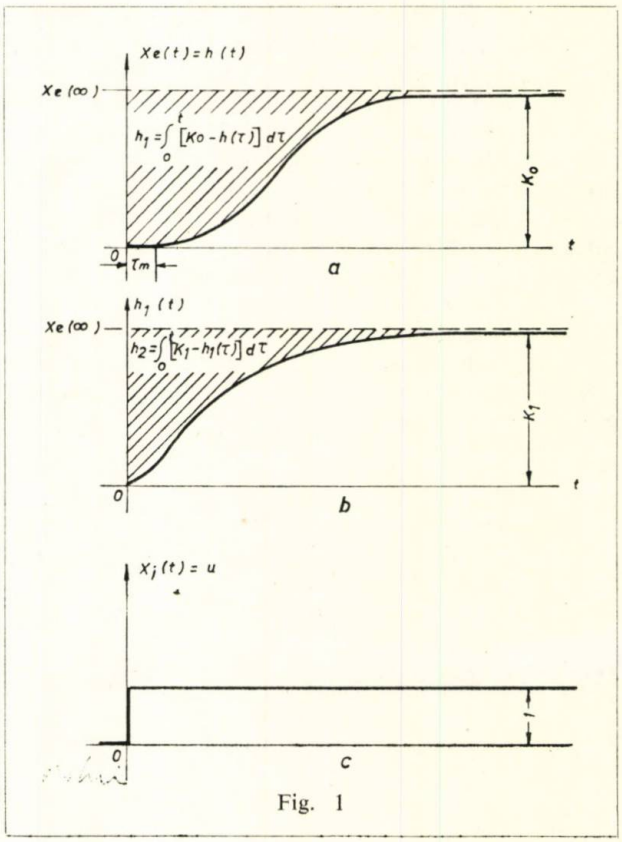


Fig. 1

în care:

$$X_e(s) = H(s) \cdot X_i(s) \tag{5}$$

După înlocuirea lui $H(s)$ din (1) și ținînd seamă că $X_i(s) = 1/s$ pentru cazul în care $x_i(t) = u(t) = 1$, se obține la limită din relația (4):

$$x_e(\infty) = K_0 = \lim_{s \to 0} H(s) = b_0 \tag{6}$$

Restul coeficienților expresiei (1) vor fi determinați în acest caz prin calculul succesiv al suprafețelor delimitate de curba răspunsului indicial experimental și curbele răspunsurilor indiciale ale modelelor aproximante, corespunzînd unor funcții de transfer de diverse ordine, crescătoare, pînă cînd suprafața închisă între cele două curbe de răspuns se anulează, ceea ce presupune de fapt suprapunerea celor două răspunsuri (real — model).

Cu alte cuvinte are loc o aproximare succesivă prin funcții de transfer de ordine crescătoare, pînă cînd curba răspunsului indicial corespunzînd unei asemenea funcții de transfer aproximează în limitele unei erori admisibile răspunsul indicial experimental, al procesului supus identificării.

Dacă se notează cu $D(t)$ diferența dintre dreapta asimptotă ($x_e(\infty) = K_0$) la răspunsul indicial experimental și răspunsul indicial $h(t)$, atunci se poate calcula suprafața S, închisă între acestea, atît pe cale analitică, cît și prin integrare grafică (fig. 1 a).

$$D(t) = K_0 - h(t) \tag{7}$$

$$S = \int_0^t D(t)\,\mathrm{d}t = \int_0^t [k_0 - h(t)]\,\mathrm{d}t \tag{8}$$

Trecînd din domeniul timpului în cel al variabilei complexe „s", se obține pentru relația (8) expresia:

$$\frac{K_0}{s} - \frac{1}{s} \cdot H(s) \tag{9}$$

Introducînd în (9) expresia (1) pentru $H(s)$ și exceptînd pentru ușurința calculelor factorul $e^{-s\tau_m}$, care pune în evidență prezența timpului mort în răspunsul sistemului, se obține:

$$\frac{K_0}{s} - \frac{1}{s} \frac{b_m s^m + b_{m-1} s^{m-1} + \ldots + b_1 s + b_0}{a_n s^n + a_{n-1} s^{n-1} + \ldots + a_1 s + 1} \tag{10}$$

Luînd limita expresiei (10) cînd $s \to 0$, ceea ce corespunde cu limita expresiei (8) cînd $t \to \infty$, și notînd această limită cu K_1, se va obține:

$$K_1 = \lim_{s \to 0} H_1(s) = \lim_{s \to 0} \frac{1}{s} [K_0 - H(s)] = -b_1 + K_0 a_1;$$

În mod analog se poate scrie:

$$K_2 = \lim_{s \to 0} H_2(s) = \lim_{s \to 0} \frac{1}{s} [K_1 - H_1(s)] = b_2 + K_1 a_1 - K_0 a_2;$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \tag{11}$$

$$K_r = \lim_{s \to 0} H_r(s) = \lim_{s \to 0} \frac{1}{s} [K_{r-1} - H_{r-1}(s)] = (-1)^r b_r +$$

$$+ K_{r-1} a_1 - K_{r-2} a_2 + \ldots + (-1)^{r-1} K_0 a_r,$$

unde

$$b_r = 0, \text{ cînd } r > m \text{ și}$$

$$a_r = b_r = 0, \text{ pentru } r > n$$

În acest mod se va obține, pentru un sistem de ordinul r, un sistem de ecuații de tipul (11) cu $n + m + 1$ egalități, pentru determinarea celor $n + m + 1$ coeficienți, $a_1, a_2 \ldots a_n, b_0, b_1, b_2 \ldots b_m$.

În cazurile cele mai frecvente, coeficienții $b_1 = b_2 = b_3 = \ldots = b_m = 0$, deoarece mărimea de intrare (în cazul nostru treapta unitară) nu apare în membrul II al ecuației diferențiale (3) decît sub forma $b_0 x_i(t - \tau_m)$ fără derivatele sale.

Pe de altă parte, coeficienții necunoscuți, $K_0, K_1, \ldots K_r$ se determină prin integrarea diferențelor $D_i(t)$ din răspunsurile indiciale succesive, așa cum s-a arătat, formînd sistemul (12).

Așa cum se poate observa în figura 1 a, b, coeficientul K_r se determină pe baza sistemului (12) și reprezintă suprafața mărginită de curbele $K_{r-1} - h_{r-1}(t)$ și axa timpului.

$$K_0 = \lim_{s \to 0} H(s) = \lim_{t \to \infty} h(t)$$

$$K_1 = \lim_{s \to 0} H_1(s) = \lim \frac{1}{s} [K_0 - H(s)] = \lim_{t \to \infty} h_1(t) =$$

$$= \lim_{t \to \infty} \int_0^t [K_0 - h(t)]\mathrm{d}\tau$$

$$K_2 = \lim_{s \to 0} H_2(s) = \lim_{s \to 0} \frac{1}{s} [K_1 - H_1(s)] = \lim_{t \to \infty} h_2(t) =$$

$$= \lim_{t \to \infty} \int_0^t [K_1 - h_1(\tau)]\,\mathrm{d}\tau$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \tag{12}$$

$$K_r = \lim_{s \to 0} H_r(s) = \lim \frac{1}{s} [K_{r-1} - H_{r-1}(s)] =$$

$$= \lim_{t \to \infty} h_r(t) = \lim_{t \to \infty} \int_0^t [K_{r-1} - h_{r-1}(\tau)]\mathrm{d}\tau.$$

Această metodă este recomandată cu precădere la identificarea proceselor lente, procese întîlnite frecvent în industria chimică, deoarece, așa cum s-a văzut în cadrul algoritmului de determinare a coeficienților a_i, b_0, aceștia sînt obținuți de fiecare dată la limită cînd „s" tinde către zero, ceea ce elimină de la început influența frecvențelor înalte.

O particularitate a metodei constă în faptul că coeficienții a_i, b_0, determinați pe această cale, pot duce uneori la poli complex-conjugați, deși nici din alura răspunsului indicial experimental și nici din informațiile apriorice asupra sistemului nu rezultă o astfel de comportare.

De obicei, însă, părțile imaginare ale acestor poli sînt mai mici în comparație cu părțile reale ale acestora, astfel încît componentele oscilatorii pe care le introduc au perioada $T > t_s$, ceea ce face ca influența lor să fie neglijabilă.

DATE DE INTRARE PENTRU P 11

PASUL DE ESANTIONARE I	VALORILE TIMPULUI T	VALORILE RASPUNSULUI INDICIAL X_{e_1}	
1	0	0.000	- VALOAREA TREPTEI */. c.v.
2	300	0.100	- 6 */.
3	600	0.230	
4	900	0.310	
⋮	⋮	⋮	
22	6300	4.900	- TIMPUL MORT Tm
23	6600	4.950	
24	6900	5.000	360 SECUNDE.
25	7200	5.000	

CALCULUL FACTORULUI DE AMPLIFICARE AL FUNCTIEI DE TRANSFER $H_{11}(s)$

$$K_{11} = \frac{X_e(\infty) - X_e(o)}{\Delta X_i} = \frac{5.000 - 0.0}{-6} = -0.833$$

REZULTATE INTERMEDIARE PENTRU CALCULUL COEFICIENTULUI A 1

PASUL DE ESANTIONARE I	RASPUNSUL INDICIAL NORMAT $X^*_{e_1}$	DIFERENTA D_I	INTEGRALA S_I
1	0.000000	1.00	0.00
2	0.020000	0.98	297.00
3	0.046000	0.95	587.10
4	0.062000	0.94	870.90
⋮	⋮	⋮	⋮
22	0.980000	0.02	3273.60
23	0.990000	0.01	3278.10
24	1.000000	0.00	3279.60
25	1.000000	0.00	3279.60

REZULTA — COEFICIENTUL 1 ARE VALOAREA 3279.60

REZULTATE INTERMEDIARE PENTRU CALCULUL COEFICIENTULUI A 2

PASUL DE ESANTIONARE I	RASPUNSUL INDICIAL NORMAT $X^*_{e_1}$	DIFERENTA D_I	INTEGRALA S_I
1	0.000000	0.00	0.00
2	0.020000	231.41	34711.20
3	0.046000	436.24	134858.20
4	0.062000	667.56	300428.70
⋮	⋮	⋮	⋮
22	0.980000	59.59	4177168.00
23	0.990000	31.30	4190801.00
24	1.000000	0.00	4195495.00
25	1.000000	0.00	4195495.00

REZULTA - COEFICIENTUL 2 ARE VALOAREA 4195495.00

REZULTATE INTERMEDIARE PENTRU CALCULUL COEFICIENTULUI A 3

PASUL DE ESANTIONARE I	RASPUNSUL INDICIAL NORMAT $X^*_{e_1}$	DIFERENTA D_I	INTEGRALA S_I
1	0.000000	0.00	0.00
2	0.020000	-49198.71	-7379807.00
3	0.046000	-58134.60	-23479810.00
4	0.062000	40308.00	26153790.00
⋮	⋮	⋮	⋮
21	0.960000	123126.60	2003749000.00
22	0.980000	65582.31	2032055000.00
23	0.990000	37260.41	2047481000.00
24	1.000000	0.00	2053070000.00
25	1.000000	0.00	2053070000.00

REZULTA - COEFICIENTUL 3 ARE VALOAREA 2053070000.00

REZULTATE INTERMEDIARE PENTRU CALCULUL COEFICIENTULUI A4

PASUL DE ESANTIONARE I	RASPUNSUL INDICIAL NORMAT $x^*_{e_I}$	DIFERENTA D_I	INTEGRALA S_I
1	0.000000	0.00	0.00
2	0.020000	-48441220.00	-7266181000.00
3	0.046000	-117921100.00	-32220520000.00
4	0.062000	-153444100.00	-72925310000.00
22	0.980000	20045820.00	-558166400000.00
23	0.990000	14941450.00	-552920300000.00
24	1.000000	0.00	-550679100000.00
25	1.000000	0.00	-550679100000.00

REZULTA - COEFICIENTUL 4 ARE VALOAREA - 550679100000.00

NU SE CONTINUA CALCULUL COEF. DEOARECE COEFICIENTUL A (4) ESTE NEGATIV

COEFICIENTII FUNCTIEI DE TRANSFER

A 0 = 1.000000
A 1 = 3279.600000
A 2 = 4195495.000000
A 3 = 2053070000.000000

POLII FUNCTIEI DE TRANSFER

	P. REALA	P. IMAGINARA
S1 =	-0.000612	-0.000469
S2 =	-0.000612	0.000469
S3 =	-0.000819	0.000000

VALORILE CONSTANTELOR DE TIMP

T1 = 1634
T2 = 1634
T3 = 1220

FUNCTIA DE TRANSFER H 11 (S)

$$H11(S) = \frac{-0.033\,E^{-360\,S}}{(1+1634\,S)(1+1634\,S)(1+1220\,S)} \quad \frac{^\circ C}{^\circ/_{o}c.v.}$$

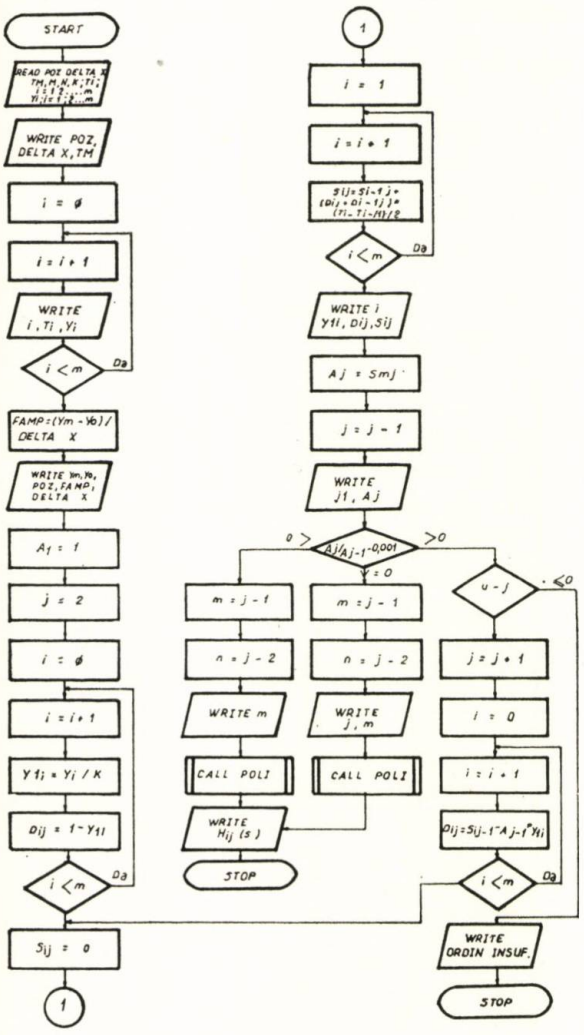


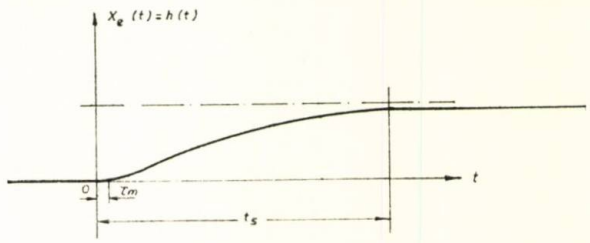
Fig. 2. Organigrama programului pentru calculul coeficienţilor şi polilor funcţiei de transfer.

Practic, pentru calculul coeficienţilor a_i şi al factorului de amplificare K_A, pentru funcţia de transfer căutată, se utilizează setul de relaţii (12), completat cu relaţia:

$$K_A = \frac{x_{e(\infty)} - x_{e(0)}}{\Delta x_i} = \frac{\Delta x_e}{\Delta x_i}, \qquad (13)$$

astfel că, în final, funcţia de transfer căutată va fi scrisă sub forma:

$$H(s) = \frac{K_A}{\sum_{i=1}^{n} a_i s^i + 1} e^{-s\tau_m} \qquad (14)$$



Scara timpului: 1 mm/3m
Domeniul de măsurare: 0—50°C
Saltul treapta $\Delta \times i$: 6
Timp mort: Tm=360 s.

Fig. 3. Răspunsul indicial al sistemului de răcire la reactorul de carbonatare.

Prin determinarea rădăcinilor polinomului de la numitorul expresiei (14):

$$Q(s) = a_i s^i + 1 = 0, \qquad (15)$$

expresia (14) poate fi pusă sub formă factorizată:

$$H(s) = \frac{K_A}{\prod_{i=1}^{n} (1 + s T_i)} e^{-s\tau_m} \qquad (16)$$

punînd în acest fel în evidenţă constantele de timp ale procesului identificat.

Pe baza setului de relaţii (12) s-a elaborat organigrama de calcul şi programul de calcul în Fortran IV pentru calculatoarele universale.

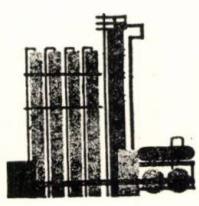
Pentru a exemplifica modul de lucru şi de prelucrare a datelor, s-a procedat la ridicarea răspunsului indicial experimental al sistemului răcitor al reactorului de carbonatare dintr-o uzină de sodă.

În figura 3 se indică acest răspuns, precum şi celelalte date necesare prelucrării în cadrul programului MESUP.

Rezultatele prelucrării datelor experimentale împreună cu toate comentariile, pentru acest caz, sînt redate direct prin tipărire pe imprimantă.

Bibliografie

1. Isermann, R. Experimentelle Analyse der Dynamik von Regelsystemen. (Identifikation I) Bibliographisches Institut Mannheim, 1971.
2. Penescu, C., Ionescu, G., Tertisco, M. şi Ceanga, E. Identificarea experimentală a proceselor automatizate. Ed. tehnică, Bucureşti, 1971.
3. Gorecki, H. Analiza şi sinteza sistemelor cu întîrziere, Moscova, 1974.
4. Gheorghiu, V. O matrice a funcţiilor de transfer pentru reactorul de carbonatare din uzinele de sodă calcinată. Comunicare la cea de a V-a conferinţă naţională de chimie fizică generală şi aplicată, 1976.
5. Dimo, P. Programarea în Fortran. Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1971.
6. Isermann, R. Experimentelle Analyse der Dynamik von Regesystem (Identifikation II) Bibliographisches Institut, Mannheim 1974.
7. Lannoy, F. O nouă metodă de identificare pornind de la răspunsul în timp al sistemului, automatizare şi telecomandă — D.S. nr. 2, 1971, IDT.



SABIN SÂRBU
CONSTANTIN BOCĂNECI

Programator de tip S.U. cu utilizări în cercetarea ştiinţifică

D.C. 681.3:001.891

The conception and production of a programmator based on the working principle of the follow-up systems with applications in the research field is presented. It allows to achieve whatever increase profile of the output and the development time for a cycle is adjustable from 5—10 min. to several days and even weeks.

Programatoarele bazate pe principiul de funcţionare a sistemelor de urmărire (S.U.) se utilizează în multe domenii de activitate, în special acolo unde profilul diagramelor de lucru este mai complicat, ca, de exemplu, copierea la maşinile-unelte, procesele de tratamente termice, unele reactoare chimice etc.

În această lucrare se are în vedere concepţia şi realizarea unui astfel de programator, cu aplicaţii în cercetare, cu ajutorul căruia să se poată realiza orice profil de creştere a mărimii de ieşire, iar timpul de desfăşurare pentru un ciclu să fie reglabil de la 5—10 min la cîteva zile sau chiar săptămîni.

1. Partea teoretică

În lucrările anterioare [1—4] au fost tratate pe larg unele programatoare de temperatură la care principala (şi singura) funcţiune era creşterea în timp a mărimii de ieşire cu o anumită valoare constantă.

Procesele chimice necesită, însă, un profil de creştere a temperaturii mai complex, curbele de răspuns trebuie să aibă nu numai pante de valori constante, ci şi paliere şi, în special, coborîri după diverse profile (fig. 1).

Dispozitivele bazate pe sistemele de urmărire au un mare avantaj în ceea ce priveşte legea de creştere a temperaturii; odată realizat un profil de lucru, el trebuie întrodus în dispozitivul de citire, şi fără o altă intervenţie procesul se desfăşoară pînă la capăt. Acest profil se poate realiza în mai multe moduri, de exemplu prin came diferite, benzi magnetice, benzi profilate pentru celule fotoelectrice, tamburi pe care se fixează un profil oarecare cu bandă sau tamburi transparenţi, pe care se trasează cu tuş negru un profil şi care se urmăreşte apoi de traductoare fotoelectrice etc. Pentru oricare sistem ales trebuie să se asigure traductoarele cititoare de program, şi ele diferă numai prin scop sau precizie.

Aspectele teoretice legate de realizarea în cadrul Institutul de cercetări produse auxiliare organice Mediaş a unui prototip de programator de temperatură, se bazează pe principiul de funcţionare a regulatoarelor discontinue cu comportări similare celor continue, deşi aceste reglări se fac şi cu regulatoare cu acţiune continuă.

Privită în ansamblu, reglarea de urmărire în sistem continuu pune cîteva condiţii (de altfel valabile la orice tip de reglare), şi anume: reglarea să se facă cît mai repede posibil, fără suprareglări şi fără abateri, pentru o viteză de variaţie constantă a mărimii de referinţă şi a mărimilor perturbatoare. Comportarea unei reglări de urmărire se analizează pentru variaţia mărimii de referinţă în salt, creşterea cu viteză constantă sau acceleraţie constantă. După terminarea procesului tranzitoriu, la unele tipuri de circuite de reglare se păstrează o anumită valoare staţionară a mărimii de acţionare x_w care se calculează din ecuaţia:

$$x_w = \frac{-1}{1 - Y_0(s)} \cdot w \qquad (1)$$

unde:

$Y_0(s)$ este funcţia de transfer a circuitului deschis;
w — mărimea de referinţă.

Pentru schema-bloc din figura 2, dacă se consideră w nu ca o variaţie în salt, ci ca o creştere cu viteză constantă sau acceleraţie constantă, se obţine funcţia de creştere $w = w_1/s$, pentru primul caz, şi $w = w_2/s^2$,

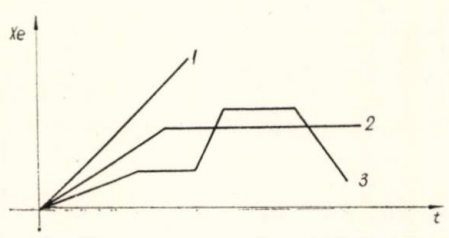


Fig. 1. Curbe de răspuns teoretice, necesare la diverse procese tehnologice.

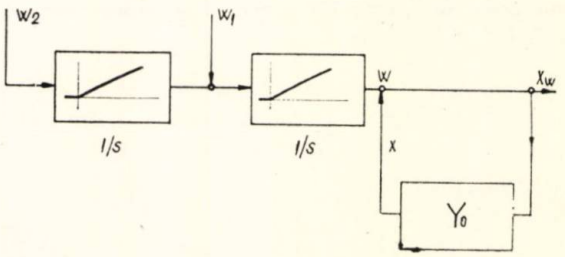


Fig. 2. Schema-bloc a unui dispozitiv de reglare, de urmărire sub efectul mărimii de referinţă, la diverse variaţii ale ei.

în al doilea. Prin înlocuirea acestor valori în ecuația (1) se va obține:

— pentru o variație în treaptă a lui w:

$$x_w = \frac{-1}{1 - Y_0(s)} \cdot w \qquad (2)$$

— pentru o creștere cu viteză constantă:

$$x_w = \frac{-1}{s - sY_0(s)} \cdot w_1 \qquad (3)$$

— pentru accelerație constantă:

$$x_w = \frac{-1}{s^2 - s^2 Y_0(s)} \cdot w_2 \qquad (4)$$

Dacă se urmărește ca în regim staționar să nu se producă o abatere staționară, atunci în ecuațiile date la $s = 0$ ($t = \infty$) trebuie ca și x_w să devină egal cu zero. Expresia de la numitor trebuie să devină pentru aceasta infinită. În general, funcția de transfer a circuitului deschis $Y_0(s)$ care apare în expresia numitorului se poate scrie astfel:

$$Y_0(s) = \frac{K}{s^n} \cdot \frac{1 + T\Delta s + \ldots}{1 + T_1 s + \ldots} = \frac{K}{s^n} \cdot G(s) \qquad (5)$$

Expresia (5) se introduce în numitorul relațiilor (2—4) apoi expresiile respective astfel obținute trebuie să tindă la infinit pentru $s = 0$. În acest fel se poate calcula de aici cea mai mică putere n cu care se poate satisface condiția amintită mai sus $x_w = 0$, pentru $t \to \infty$. Se obține funcția de transfer $y_0(s)$ corespunzătoare:

— pentru o variație în treaptă a lui w:

$$Y_0(s) = \frac{K}{s} \cdot G(s) \qquad \text{adică } n \geqslant 1 \qquad (6)$$

— pentru o creștere cu viteză constantă a lui w:

$$Y_0(s) = \frac{K}{s^2} \cdot G(s) \qquad \text{adică } n \geqslant 2 \qquad (7)$$

— pentru o creștere cu accelerație constantă:

$$Y_0(s) = \frac{K}{s^3} \cdot G(s) \qquad \text{adică } n \geqslant 3 \qquad (8)$$

După expresiile date, în funcție de valoarea lui n, circuitele de reglare de urmărire se împart în următoarele tipuri: 0, 1 ($n = 1$), 2 ($n = 2$) și 3 ($n = 3$), ale căror funcții indiciale sînt reprezentate în figura 3.

Dacă este vorba de un circuit de reglare de urmărire în sistem discontinuu, el trebuie analizat din punctul de vedere al posibilității de introducere a mărimii de acționare în elementul automatizat, a structurii regulatorului discontinuu, precum și a altor măsuri ce trebuie aplicate circuitului pentru a satisface cerințele reglării.

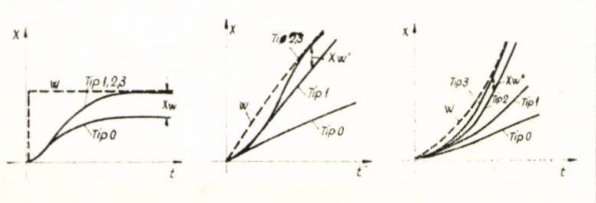


Fig. 3. Comportarea sub efectul mărimii de referință a diverselor tipuri de circuite de reglare automată.

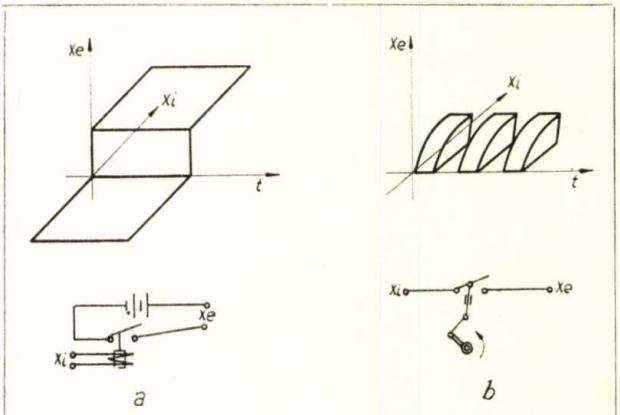


Fig. 4. Suprafețe caracteristice și forme constructive tipice ale unui comutator:
a — comutator bipozițional; *b* — comutator de testare.

În ceea ce privește comutatorul discontinuu de energie, se știe că acesta are un rol important în dozarea energiei în timp și că oscilațiile mărimii reglate depind de rezerva de putere din elementul automatizat. Comutatoarele de acest tip nu pot transmite decît două stări de conectare limită — închis sau deschis, iar la cele tripoziționale se adaugă și poziția de zero —, utilizarea unora dintre ele se face în funcție de structura circuitului de reglare. Suprafețele caracteristice ale unui comutator de energie în trepte sînt date în figura 4, pentru un comutator bipozițional, cît și pentru unul de testare.

Cele mai multe din sistemele de urmărire utilizate în industria chimică au în structura circuitului de reglare un comutator în trepte tripozițional, urmat de un element de reglare cu comportare integrală. Un exemplu de realizare este arătat în figura 5, atît pentru schema de principiu, cît și schema-bloc. Regulatorul de nivel este aplicat unui element automatizat fără compensare.

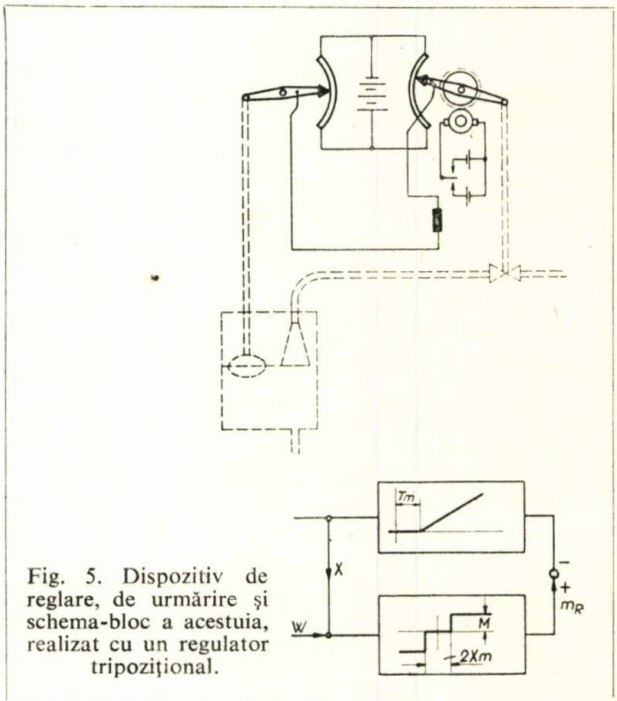


Fig. 5. Dispozitiv de reglare, de urmărire și schema-bloc a acestuia, realizat cu un regulator tripozițional.

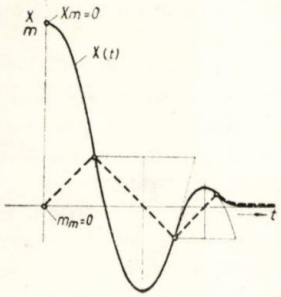


Fig. 6 Determinarea caracteristicii de timp a unui proces de reglare, de urmărire cu un regulator de tip P, avînd o viteză de reglare constantă.

Ecuația elementului automatizat este:

$$c_1 x'(t) = m(t) \tag{9}$$

unde:

x' este viteza de modificare a mărimii reglate;

m — mărimea de execuție.

În timpul procesului de reglare, mărimea m se modifică cu o viteză constantă:

$$m'(t) = \pm c \tag{10}$$

și introducînd această valoare în (9) se obține:

$$c_1 x''(t) = \pm c \tag{11}$$

iar printr-o dublă integrare se obține caracteristica mărimii reglate:

$$x(t) = \pm \frac{1}{2} \frac{c}{c_1} \cdot t^2 + C_1 t + C_2 \tag{12}$$

Constantele C_1 și C_2 se determină grafic prin poziția adecvată a parabolei descrise de ecuația (12) și prezentată în figura 6.

Diferitele porțiuni de parabolă se îmbină în acele puncte unde viteza de execuție își schimbă semnul, adică regulatorul este comutat. Deoarece dispozitivul de urmărire trebuie considerat ca regulator P cu reacție rigidă, aceste puncte de comutare sînt dispuse la:

$$x_w = K_r m = m/K_R \tag{13}$$

pentru că aici mărimea de intrare x_w a regulatorului este egală cu mărimea de reacție:

$$x_r = K_r \cdot m \tag{14}$$

și în acest caz, întrarea $x_w - x_r$ a amplificatorului este egală cu zero. Dacă se va desena procesul de reglare pentru $w = 0$, atunci $x_w = x$ dacă se mai trece în caracteristica lui $x(t)$ și caracteristica $m(t)$, înmulțită cu K_r, atunci se obține la fiecare punct de intersecție a celor două curbe cîte un punct de comutare.

Desigur, într-un proces de urmărire valoarea lui w se schimbă mereu și cu diverse viteze de variație, curbele de răspuns și caracteristicile au forme mai complicate și de fiecare dată trebuie aplicate măsuri corespunzătoare, în așa fel ca oscilația mărimii reglate să fie cît mai mică. În fiecare caz în parte trebuie verificate criteriile de stabilitate, pe de o parte, și posibilitățile de sensibilizare a regulatorului automat, pe de altă parte.

2. Realizarea practică. Concluzii

Pe baza celor arătate în prima parte, s-a conceput și s-a realizat prototipul unui programator de tip S.U., care, de altfel, a intrat în dotarea laboratoarelor de cercetare cu rezultate bune. Programatorul are la bază schema de principiu și schema-bloc din figura 7, pe marginea cărora se face descrierea funcționării. Întregul dispozitiv este format din două circuite de reglare, unul pentru asigurarea mărimii de ieșire x_{e_1} obținută ca o variație discontinuă a semnalului din elementul de programare E_p și a regulatorului R_{d_1} și al doilea pentru reglarea mărimii de ieșire x_{e_2} care în cazul prezentat este temperatura dintr-un cuptor electric. Ambele circuite fiind legate între ele prin traductorul de intrare T_i.

Circuitul de reglare CR_1 care are la ieșire semnalul x_{e_1} este format dintr-un motor sincron M_1 care asigură deplasarea cu viteză constantă a benzii de program, dispozitivul de citire a benzii, un circuit de comandă cu rol de releu tripozițional Rd_1 și un motor electric cu dublu sens M_2. Banda de programare poate fi realizată dintr-un material mat, pe care programul se obține prin profilarea ei (ca în cazul realizat în cadrul institutului), sau din material transparent, pe care se trasează cu tuș negru programul dorit. Dispozitivul de citire a programului este compus dintr-o sursă de lumină cu două fante și două celule fotoelectrice c_1 și c_2, care prin intermediul a două circuite de amplificare comandă două relee, prin interconectarea cărora se obține funcția de releu tripozițional. Circuitul de comandă se poate realiza

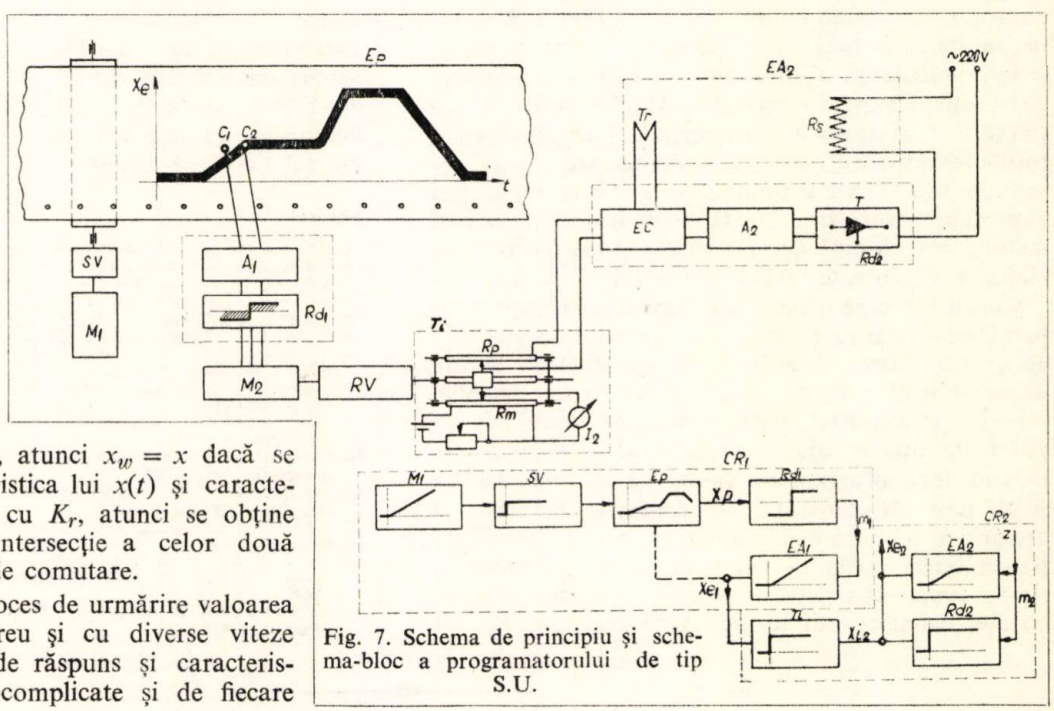


Fig. 7. Schema de principiu și schema-bloc a programatorului de tip S.U.

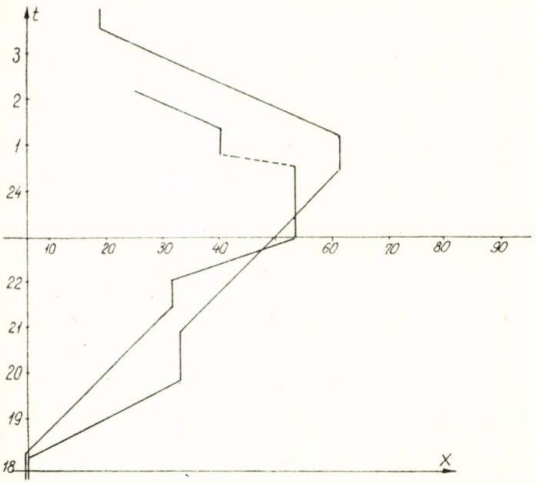


Fig. 8. Curbele de răspuns al regulatorului de tip S.U.

şi cu două circuite integrate logice „AND" şi „NAND", prin care se comandă cele două relee de acţionare a motorului M_2. Din elementul E_p se obţine mărimea de program x_p ca mărime de intrare în primul circuit de reglare CR_1, valoare care variază în timp în funcţie de durata maximă a procesului tehnologic. În cazul de faţă se poate realiza orice program de creştere sau descreştere a mărimii de ieşire cuprins în intervalul de timp de la 5 min la 176 ore, interval împărţit în 8 trepte, date de un schimbător de viteze S.V.

Traductorul T_t face posibilă legarea circuitelor respective şi din care apoi se obţine mărimea x_{t_2} de intrare sub formă de semnal electric variabil în trepte.

Al doilea circuit de reglare CR_2 este o combinaţie între un regulator bipoziţional şi un element automatizat EA de ordin superior, caracterizat după cum se ştie de un timp mort T_m şi o constantă de timp echivalentă T_s. După cum se poate observa în schema de principiu, circuitul cuprinde un element de comparaţie *E.C.*, format dintr-o punte echilibrată Weastone, în ale cărei braţe intră rezistenţa de program R_p şi termorezistenţa T_r introdusă în cuptor ca element de reacţie inversă a circuitului. Amplificatorul A_2, cu tiristorul T, ca dispozitiv de comandă, întregesc regulatorul discontinuu R_{d_2} care are o comportare similară celor continue şi care acţionează cu mărimea m_2 asupra cuptorului de încălzire EA_2. De asemenea, circuitul mai conţine o rezistenţă de măsură R_m şi instrumentul I_2 etalonat în procente faţă de domeniul de reglare.

Concluziile care se pot trage după realizarea prototipului menţionat se referă atît la aspectul constructiv, cît şi tehnologic al utilităţii şi posibilităţilor oferite de acest dispozitiv cu caracteristici foarte flexibile.

— În primul rînd, trebuie precizat faptul că un astfel de aparat ajută cercetătorul să-şi realizeze practic orice program de variaţie a mărimii reglate şi că prin acordarea lui cu elementul automatizat urmărirea programului stabilit se poate face sigur şi rezultatele cercetării vor fi ca atare. Ca program şi ca timp, dispozitivul poate răspunde oricăror cerinţe, deoarece atît rezistenţa de program R_p, cît şi timpul unui ciclu de funcţionare se pot modifica uşor (se pot executa programe de ordinul săptămînilor sau chiar al lunilor).

— Din analiza curbelor de răspuns (fig. 8) se observă că ele nu prezintă nici întîrzieri şi nici suprareglări, ceea ce este foarte important din punct de vedere tehnologic. Acest lucru a fost posibil datorită utilizării unei scheme electronice corespunzătoare, cît şi a unui dispozitiv de comutare modern, tiristorul, care, avînd o viteză de răspuns mare, poate realiza o eşantionare a mărimii de acţionare m, în aşa fel încît stăpînirea procesului de reglare se poate face la orice rezervă de putere şi la diferite valori ale perturbaţiilor.

— Dacă se analizează precizia pe care o poate realiza dispozitivul, se constată că el se încadrează într-o clasă destul de bună. Precizia de reglare a temperaturii este dată de ambele circuite de reglare şi se poate preciza că în timp ce circuitul CR_2 are un interval de oscilaţie a mărimii de ieşire Δx de maximum 0,3°C, la primul circuit are un rol important dispozitivul de citire a programului. În cazul prototipului realizat s-a obţinut un interval de sensibilitate de 0,1—0,15 mm, ceea ce corespunde la 0,5°C, iar pentru întregul dispozitiv eroarea însumată atinge 0,6—0,7°C. Se poate preciza, deci, că cititorul de program are un rol determinant în oscilaţia mărimii de ieşire, şi din acest punct de vedere el trebuie să aibă o execuţie îngrijită, pentru a se obţine maximum de precizie.

— Din curbele de răspuns se vede că, practic, creşterea temperaturii se face după o linie, şi că precizia este foarte bună. Este însă de remarcat faptul că, cu cît viteza de variaţie este mai mică, cu atît împrăştierea este mai mare, dar în orice caz ea nu depăşeşte limitele arătate. Pe partea de palier variaţia temperaturii nu se observă, adică regulatorul se comportă ca unul cu acţiune continuă. Pentru a se micşora şi mai mult domeniul de oscilaţie, se indică a se lucra cu o rezistenţă de program mai lungă, cu diametru mai mic, iar culegătorul de semnal să aibă patru perii, şi nu două. De asemenea se poate acţiona asupra releului tripoziţional în scopul de a i se reduce zona de insensibilitate x_m (fig. 5) şi apoi asupra amplificatorului, cu condiţia însă de a nu se depăşi zona de stabilitate a întregului circuit.

Bibliografie

1. Sârbu, S. şi colab. Rev. Chim., nr. 6, 1967, p. 355—359.
2. Sârbu, S. Rev. Chim., nr. 11, 1970, p. 708—711.
3. Sârbu, S. şi colab. Rev. Chim., nr. 1, 1972, p. 53—58.
4. Sârbu, S. şi colab. Rev. Chim., nr. 8, 1975, p. 665—668.
5. Opelt, W. Tehnica reglării automate, Ed. tehnică, Bucureşti, 1965.
6. Samal, E. Tehnica reglării, Ed. tehnică, Bucureşti, 1966.
7. Bulganov, A. Dispozitive electronice de comandă automată. Ed. tehnică, Bucureşti, 1962.
8. Curievici, I. Automatizarea în industria chimică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1966.
9. Papadache, I. şi colab. Regulatoare electronice, Ed. tehnică, Bucureşti, 1966.
10. Boţan, N. şi colab. Acţionări şi automatizări, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1962.
11. Dobchin, V. M. şi colab. Reglarea automată a proceselor termice, Ed. tehnică, Bucureşti, 1964.
12. Călin, S. şi colab. Automatizări electrice. Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1972.
13. Oleinicov, V. A. şi colab. Reglarea automată a proceselor tehnologice în industria de petrol şi petrochimică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1964.
14. Korandeev, K. B. şi colab. Metode electrice de control automat. Moscova, 1965.

ȘTEFAN IVĂȘCANU
EUGENIA LUDOȘAN
CRISTINA CIMPOERU

Comportarea unor inhibitori de coroziune și de depuneri în ape de răcire

D. C. 620. 196. 3

Using different organic and inorganic substances (polyphosphate, chromate, amidophosphate, poliacrylate etc.) the corrosion and deposition inhibition properties have been studied. The efficiency of the corrosion inhibitors have been determined by measuring the rate corrosion of carbon steel using total immersion method and polarization curves. By determining the amount of calcium ions from the cooling water with Schwartzenbach method the efficiency of deposition inhibitors have been measured. Synthetic cooling waters with different amount of calcium ions, from 2 to 20°G, and different pH values (7,5—9) have been used.

Sistemele industriale de răcire cu apă recirculată după un timp de funcționare prezintă dificultăți în exploatare, datorită degradării calitative a circuitului termic.

Fenomenele care determină micșorarea coeficientului de schimb de căldură și distrugerea utilajelor sînt următoarele:

— apariția și dezvoltarea coroziunii;
— formarea depunerilor minerale dure;
— formarea depozitelor organice moi, rezultat al dezvoltării microorganismelor și algelor.

În majoritatea cazurilor practice apar simultan aceste trei categorii de fenomene.

Uneori, însă, apar numai fenomene de coroziune, dacă din apă se elimină constant ionii de Ca^{2+}, HCO_3^-, SO_4^{2-} etc.

În cazuri mai rare, fenomenele de coroziune se afirmă în mică măsură, predominînd fenomenele de depuneri, dacă apa are un *p*H puternic alcalin și un conținut ridicat în ioni de Ca^{2+} și Mg^{2+}.

Datorită condițiilor specifice prezentate de circuitele de răcire, s-a ajuns la convingerea că, în scopul evitării neajunsurilor provocate de fenomenele amintite, folosirea inhibitorilor de coroziune și a inhibitorilor de depuneri reprezintă atît metodele cele mai adecvate, cît și cele mai economice [1].

Acțiunea inhibitorilor de coroziune se manifestă prin formarea unei pelicule pe suprafața metalului, ceea ce constituie o barieră între metal și apă.

Acțiunea inhibitorilor de depuneri se manifestă prin legarea ionilor de calciu și magneziu sub formă de săruri solubile.

Inhibitorii de coroziune eficienți în apele de răcire pot fi de natură anorganică sau organică [2]. Pînă în prezent s-au studiat și s-au folosit cu precădere inhibitorii anorganici, ca: azotiți, cromați, fosfați, silicați etc. [3]. Inhibitorii organici s-au studiat și s-au folosit de puțin timp. La unii inhibitori, ca: benzoatul de sodiu, taninurile, uleiurile solubile, s-a și renunțat, iar alții sînt în curs de studiere: fosfații organici, chelanții etc. [4, 5, 6].

Pericolul prezent și din ce în ce mai amenințător al poluării rîurilor în care sînt deversate apele reziduale impune abandonarea unor inhibitori anorganici care au dat rezultate deosebit de bune în combaterea coroziunii în circuitele de răcire, de exemplu: cromații și bicromații, și înlocuirea lor cu inhibitori organici [7, 8].

Inhibitorii de depuneri cel mai des aplicați în practică sînt tripolifosfatul de sodiu și lignosulfonatul de sodiu [9, 10]. Aceste substanțe nu satisfac toate cazurile întîlnite în practică, motiv pentru care specialiștii și-au îndreptat investigațiile și spre alte substanțe, ca: poliacrilații, carboximetilceluloza, alchilarilsulfonații etc. [11].

Este admis faptul că numai tratînd o apă de răcire concomitent cu inhibitori de coroziune și de depuneri se poate realiza o funcționare de lungă durată în condiții optime a instalațiilor răcite. Cu toate acestea, unii specialiști, pornind de la faptul că la valori ridicate ale *p*H-ului corozivitatea apei scade, merg pe linia ajustării *p*H-ului [12], rămînînd apoi să trateze apa numai cu inhibitori de depuneri. O altă grupare de specialiști adoptă ideea purificării înaintate a apei, ceea ce elimină posibilitatea apariției unor precipitate, rămînînd să se trateze apa numai cu inhibitori de coroziune.

Ambele căi duc la simplificarea tratamentului apelor și la reducerea cheltuielilor.

Datele prezentate în această lucrare s-au obținut în urma determinărilor care au avut drept scop urmărirea activității unor inhibitori a căror comportare a fost puțin investigată, dat fiind faptul că identitatea lor ca substanțe adecvate tratamentului apelor de răcire a fost stabilită numai în ultimii ani. Totodată, variind valorile *p*H-ului și ale concentrației în ioni de Ca^{2+} în apă, s-au urmărit posibilitățile de folosire fie numai a inhibitorilor de coroziune, fie numai a inhibitorilor de depuneri.

Partea experimentală

S-au luat în lucru un inhibitor de coroziune de tipul fosfaților organici, și anume un amidofosfat, un inhibitor de depuneri, poliacrilatul de sodiu, și, pentru comparație, s-a urmărit în paralel tripolifosfatul de sodiu, substanță care se manifestă în unele condiții atît ca inhibitor de coroziune, cît și ca inhibitor de depuneri. Ca mediu de lucru s-a folosit o apă sintetică a cărei compoziție să reprezinte o medie a componenților și concentrațiilor apelor de răcire din întreprinderile chimice din țara noastră. Toate determinările s-au efectuat la temperatura de 60°C.

Caracteristicile mediului de lucru

În tabelul 1 se prezintă compoziția apei sintetice folosită ca mediu de lucru.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA APEI

Nr. crt.	Componenții	
	denumirea	concentrația, mg/l
1	Cl^-	150
2	HCO_3^-	148
3	SO_4^{2-}	10
4	Ca^{2+}	14,20—106,50
5	O_2	saturație
6	*p*H	7,5—9

Caracteristicile oțelului

Oțelul carbon fiind materialul cel mai frecvent folosit în construcția utilajelor industriale și, în același timp, materialul cel mai mult afectat de agresivitatea apei de răcire, s-a folosit la confecționarea eșantioanelor asupra cărora s-au efectuat determinările.

Compoziția oțelului luat în lucru este: C 0,2—0,22%, Mn 0,26—0,85%, Si 0,07—0,40%, P 0,045—0,065%, S 0,045—0,055% și Al 0,025%.

Metodele de lucru

Acțiunea de inhibare a coroziunii manifestată de substanțele studiate s-a apreciat prin metoda gravimetrică a imersiei totale. Viteza de coroziune a eșantioanelor metalice asupra cărora s-au făcut măsurătorile s-au exprimat în mm/an. Pentru o mai bună evidențiere a acțiunii inhibitorilor de coroziune, s-au calculat eficiențele lor prin formula:

$$E = \frac{G_0 - G_i}{G_0} 100$$

în care:

E este eficiența inhibitorului; G_0 — pierderea gravimetrică a probei-martor (în absența inhibitorului) și G_i — pierderea gravimetrică în prezența inhibitorului.

Mecanismul de acțiune a inhibitorilor de coroziune s-a urmărit prin metoda electrochimică a curbelor de polarizare potențiostatice. Această metodă permite stabilirea tipului de control al reacției de coroziune a metalelor în prezența inhibitorilor, putînd

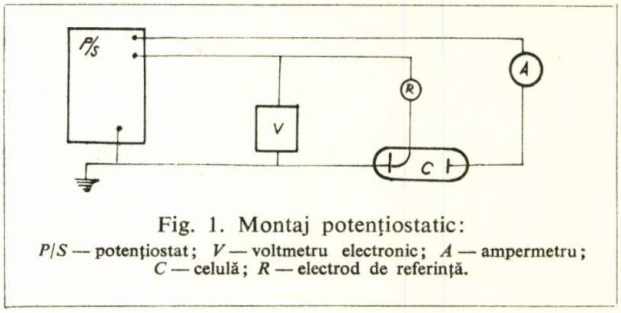


Fig. 1. Montaj potențiostatic:
P/S — potențiostat; *V* — voltmetru electronic; *A* — ampermetru; *C* — celulă; *R* — electrod de referință.

astfel să se stabilească dacă inhibitorul acționează asupra zonelor anodice, catodice sau asupra ambelor zone. Schema-bloc a montajului potențiostatic este prezentată în fig. 1.

Metodele prin care se poate aprecia acțiunea unui inhibitor de depuneri reprezintă un subiect neelucidat. Se propun diferite metode de laborator, dar pînă în prezent nici una nu face față complexității fenomenelor de precipitare a sărurilor de calciu la limita metal cald — apă rece, în condițiile apariției și dezvoltării fenomenelor de coroziune.

În cadrul acestei lucrări activitatea de inhibitor de depuneri a unei substanțe s-a apreciat urmărindu-se conținutul în ioni de calciu din apa netratată și tratată cu inhibitori. Eficiența substanței este cu atît mai mare cu cît cantitatea de calciu rămasă sub formă solubilă în apă este mai mare. Ionii de calciu s-au dozat complexometric cu E.D.T.A. în prezența murexidului (metoda Schwartzenbach) [5].

Temperatura

Determinările, atît pentru aprecierea efectului de inhibare a coroziunii, cît și pentru aprecierea efectului de precipitare a sărurilor de calciu, s-au efectuat la temperatura de 60°C, considerînd că această temperatură este cel mai frecvent întîlnită în schimbătoarele de căldură ale instalațiilor industriale întîlnite în practică.

Rezultate obținute

Așa cum s-a menționat compoziția apei sintetice care s-a folosit ca mediu de lucru s-a menținut constantă, variindu-se *p*H-ul între 7,5 și 9 și conținutul în ioni de calciu între 2°G, 5°G, 10°G și 15°G.

În tabele se prezintă vitezele de coroziune ale oțelului carbon tip OL_{37}, la temperatura de 60°C, în ape de durități diferite, la care s-au variat valorile *p*H-ului.

În tabelul 2 sînt prezentate vitezele de coroziune ale oțelului carbon în apă cu duritatea de 2°G tratată cu substanțele luate în studiu. Din aceste date reiese că viteza de coroziune a probei-martor nu scade cu creșterea valorii *p*H-ului apei. Amidofosfatul (cu adaos de ioni Cr^{6+}) reduce viteza de coroziune a oțelului mărindu-și eficiența cu creșterea *p*H-ului, astfel că la $p\text{H} = 7{,}5$ viteza de coroziune a oțelului este de $8{,}40 \times 10^{-2}$ mm/an, iar la $p\text{H} = 8{,}5—9$ este de $2—3 \times 10^{-2}$ mm/an. Poliacrilatul nu prezintă o acțiune de inhibare a coroziunii pentru nici o valoare a *p*H-ului. Polifosfatul reduce în mică măsură coroziunea oțelului la acest conținut redus de ioni de Ca^{2+} în apă, eficiența lui nedepășind 57% la $p\text{H} = 9$.

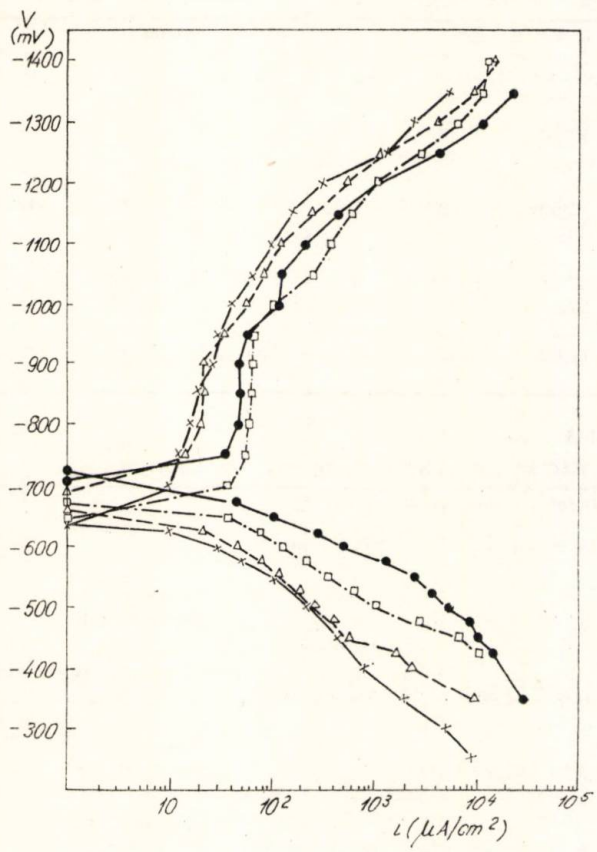


Fig. 2. Curbele de polarizare a oțelului carbon în apa de răcire cu duritatea de 2°G:
Apă sintetică 2°G
● – proba-martor; × – 100 mg/l amidofosfat + 2,5 mg/l Cr^{6+}; Δ – 100 mg/l polifosfat + 2,5 mg/l Cr^{6+}; □ – 50 mg/l amidofosfat + 50 mg/l poliacrilat + 2,5 mg/l Cr^{6+}.

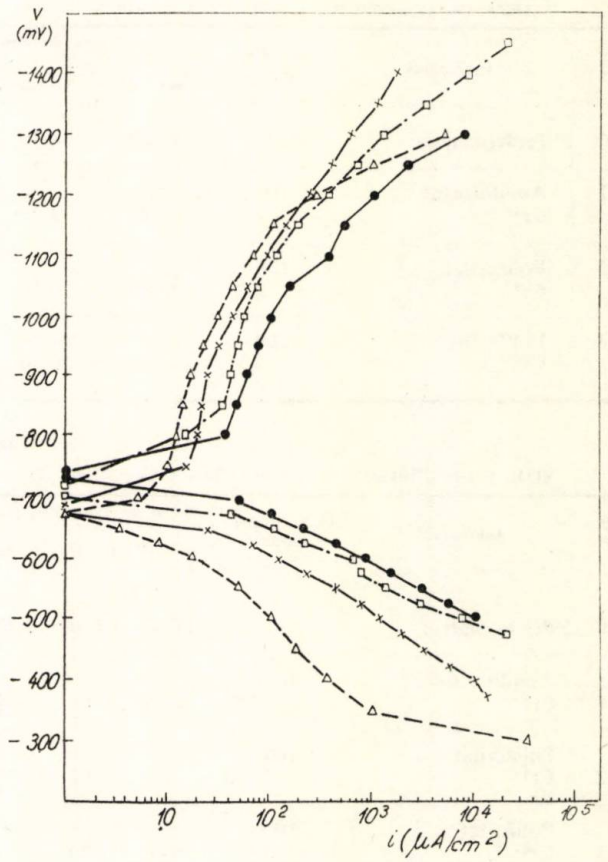


Fig. 3. Curbele de polarizare a oțelului carbon în apa de răcire cu duritatea de 5°G:
Apă sintetică 5°G
● – proba-martor; × – 100 mg/l amidofosfat + 2,5 mg/l Cr^{6+}; Δ – 100 mg/l polifosfat + 2,5 mg/l Cr^{6+}; □ – 50 mg/l amidofosfat + 50 mg/l poliacrilat + 2,5 mg/l Cr^{6+}.

În tabelul 3 sînt prezentate datele obținute în urma determinărilor efectuate în apa cu duritatea de 5°G. Viteza de coroziune a probei-martor în această apă scade de la $17{,}40 \times 10^{-2}$ mm/an în apa cu duritatea de 2°G, la $11{,}60 \times 10^{-2}$ mm/an la pH = 7,5, observîndu-se o ușoară scădere la valori mai ridicate ale pH-ului ($8{,}77 \times 10^{-2}$ mm/an la pH-9).

În această situație, amidofosfatul acționează ca un inhibitor cu acțiune ridicată, prezentînd eficiențe între 84,00% la pH = 7,5 pînă la 91,50% la pH = 9. Poliacrilatul, dacă la pH-ul apei de 7,5—8 prezintă arareori reduceri ale coroziunii, respectiv $4{,}44 \times 10^{-2}$ mm/an față de $11{,}60 \times 10^{-2}$ mm/an la proba-martor (pH = 7,5) și $7{,}91 \times 10^{-2}$ mm/an față de $10{,}40 \times 10^{-2}$ mm/an (pH—8), la celelalte valori ale pH-ului nu acționează asupra fenomenelor de coroziune. Polifosfatul prezintă mari reduceri ale coroziunii oțelului la pH = 7,5 și 8, vitezele de coroziune ajungînd la valori de ordinul $0{,}6—0{,}9 \times 10^{-2}$ mm/an. Acțiunea lui scade cu creșterea pH-ului.

Din datele prezentate în tabelul 4 reiese că în apa cu duritatea de 10°G, proba-martor prezintă valori ale vitezelor de coroziune apropiate celor în apa cu duritatea de 5°G, ușor descrescătoare la valori mai ridicate ale pH-ului apei, de exemplu: $10{,}17 \times 10^{-2}$ mm/an la pH = 7,5 și $8{,}24 \times 10^{-2}$ mm/an pH = 9. Amidofosfatul prezintă o acțiune de inhibare a coroziunii mai puțin accentuată, vitezele de coroziune ale oțelului avînd valori între 2,98 și $5{,}32 \times 10^{-2}$ mm/an, eficiența cea mai mare manifestîndu-se la valorile ridicate ale pH-ului. Polifosfatul, care în apa cu pH = 7,5 reduce viteza de coroziune a oțelului la $0{,}58 \times 10^{-}$ m/an, în apa cu pH = 9 determină o viteză de coroziune de $6{,}73 \times 10^{-2}$ mm/an.

În cazul apei cu duritatea 15°G, pH-ul nu a putut fi ridicat peste 8, deoarece peste această valoare precipită calciu abundent. Proba-martor prezintă valori ușor scăzute ale vitezei de coroziune 9,30 și $7{,}80 \times 10^{-2}$ mm/an. Amidofosfatul prezintă o eficiență ridicată 90%, poliacrilatul ca și în celelalte cazuri

Tabelul 2

VITEZA DE COROZIUNE A OȚELULUI CARBON ÎN APA DE RĂCIRE CU DURITATEA DE 2°G, TEMPERATURA 60°C

Nr. crt.	Inhibitorul	Concentrație, p.p.m.	Viteza de coroziune, mm/an. $\times 10^3$				Eficiența inhibitorilor, %			
			pH–7,5	pH–8	pH–8,5	pH–9	pH–7,5	pH–8	pH–8,5	pH–9
0	Proba-martor	—	17,40	18,30	19,40	17,30	—	—	—	—
1	Amidofosfat Cr^{6+}	100 2,5	8,40	4,00	2,60	3,20	51,00	78,00	86,00	81,00
2	Poliacrilat Cr^{6+}	100 2,5	18,80	20,70	18,80	15,10	0	0	2,97	1,22
3	Polifosfat Cr^{6+}	100 2,5	11,10	10,70	11,60	7,40	36,00	41,50	36,50	57,00

Tabelul 3

VITEZA DE COROZIUNE A OȚELULUI CARBON ÎN APA DE RĂCIRE CU DURITATEA DE 5°G, TEMPERATURA 60°C

Nr. crt.	Inhibitorul	Concentrație, p.p.m.	Viteza de coroziune, mm/an $\times 10^3$				Eficiența inhibitorilor, %				Observații
			pH–7,5	pH–8	pH–8,5	pH–9	pH–7,5	pH–8	pH–8,5	pH–9	
0	Proba-martor	—	11,60	10,40	10,27	8,77	—	—	—	—	Coroziune precipitat alb
1	Amidofosfat Cr^{6+}	100 2,50	1,86	0,91	1,39	0,69	84,00	87,50	85,80	91,50	Coroziune foarte slabă, apă opalescentă
2	Poliacrilat Cr^{6+}	100 2,50	4,44	7,91	14,30	13,05	61,90	23,60	0	0	Coroziune precipitat alb
3	Polifosfat Cr^{6+}	100 2,50	0,69	0,90	3,25	4,51	93,80	91,20	66.10	48,40	Coroziune slabă apă opalescentă

Tabelul 4

VITEZA DE COROZIUNE A OȚELULUI CARBON ÎN APA DE RĂCIRE CU DURITATEA DE 10°G, TEMPERATURA DE 60°C

Nr. crt.	Inhibitorul	Concentrație, p.p.m.	Viteza de coroziune, mm/an $\times 10^3$				Eficiența inhibitorilor, %			
			pH–7,5	pH–8	pH–8,5	pH–9	pH–7,5	pH–8	pH–8,5	pH–9
0	Proba-martor	—	10,17	9,75	9,01	8,24	—	—	—	—
1	Amidofosfat Cr^{6+}	100 2,5	5.32	3,27	3.00	2,98	47,7	66,4	66,6	63,8
2	Poliacrilat Cr^{6+}	100 2,5	7,21	7,20	6,95	6,92	29,1	26,1	33,8	16,0
3	Polifosfat Cr^{6+}	100 2,5	0,58	1,17	3,59	6.73	94,3	88,0	60,1	18,3

Tabelul 5

VITEZA DE COROZIUNE A OȚELULUI CARBON ÎN APA DE RĂCIRE CU DURITATEA DE 15°G, TEMPERATURA 60°C

Nr. crt.	Inhibitorul	Concentrație, p.p.m.	Viteza de coroziune, mm/an $\times 10^3$				Eficiența inhibitorilor, %			
			pH–7,5	pH–8	pH–8,5	pH–9	pH–7,5	pH–8	pH–8,5	pH–9
0	Proba-martor	—	).30	7,80	—	—	—	—	—	—
1	Amidofosfat Cr^{6+}	100 2,5	0,93	0,72	—	—	90,00	90,50	—	—
2	Poliacrilat Cr^{6+}	100 2,5	10,00	6,50	—	—	0	16,75	—	—
3	Polifosfat Cr^{6+}	100 2,5	0,86	0,60	—	—	91,50	92,50	—	—

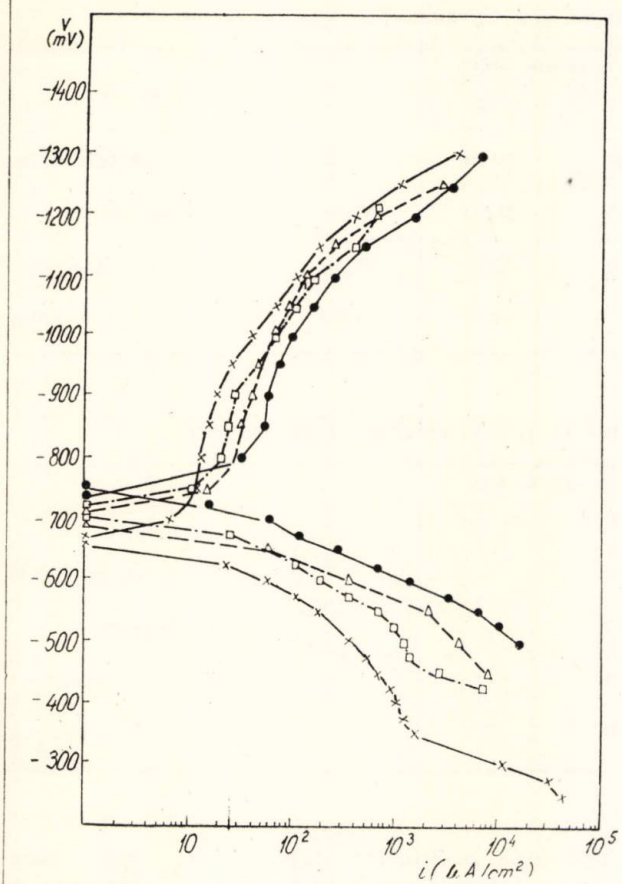


Fig. 4. Curbele de polarizare a oţelului carbon în apa de răcire cu duritatea de 10°G:

Apă sintetică 10°G

● – proba-martor; × – 100 mg/l amidofosfat + 2,5 mg/l Cr^{6+}; Δ – 100 mg/l polifosfat + 2,5 mg/l Cr^{6+}; □ – 50 mg/l amidofosfat + 50 mg/l poliacrilat + 2,5 mg/l Cr^{6+}.

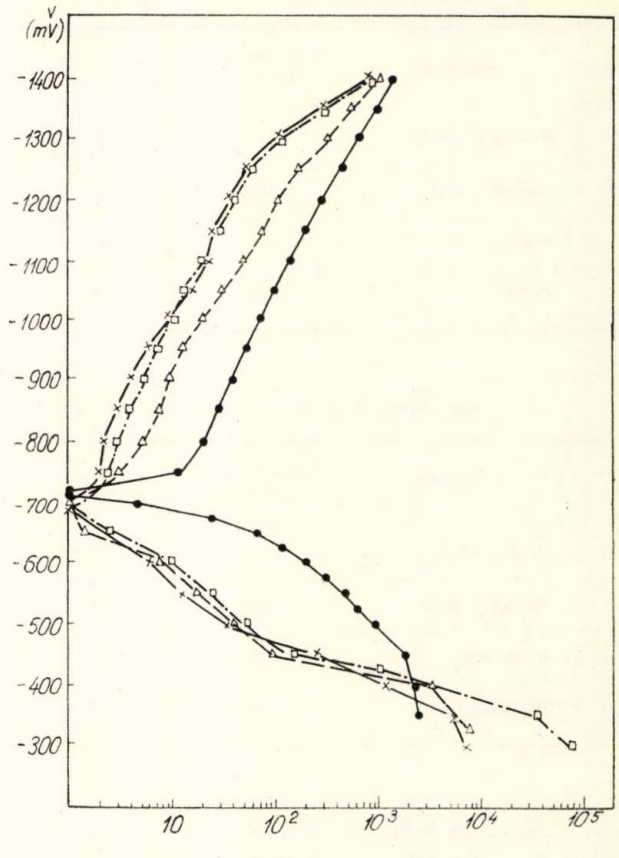


Fig. 5. Curbele de polarizare a oţelului carbon în apa de răcire cu duritatea de 15°G:

Apă sintetică 15°C

● – proba-martor; × – 100 mg/l amidofosfat + 2,5 mg/l Cr^{6+}; Δ – 100 mg/l polifosfat + 2,5 mg/l Cr^{6+}; □ – 50 mg/l amidofosfat + 50 mg/l poliacrilat + 2,5 mg/l Cr^{6+}.

Tabelul 6

SOLUBILITATEA IONULUI Ca^{2+} ÎN APĂ CU DURITATEA DE 2°G, ÎN PREZENŢA UNOR INHIBITORI

Nr. crt.	Inhibitorul	Concentraţie, p.p.m.	Ca^{2+} în soluţie, mg/l				Observaţii
			*p*H – 7,5	*p*H – 8	*p*H – 8,5	*p*H – 9	
0	Proba-martor	—	3,28	3,28	3,84	2,56	precipitat alb sedimentat
1	Amidofosfat	100	6,40	8,20	8,80	9,20	apă opalescentă
2	Poliacrilat	100	11,6	10,00	9,40	4,8	apă opalescentă
3	Polifosfat	100	13,60	13,60	12,80	10,80	precipitat alb sedimentat

Tabelul 7

SOLUBILITATEA IONULUI Ca^{2+} ÎN APĂ CU DURITATEA DE 5°G, ÎN PREZENŢA UNOR INHIBITORI

Nr. crt.	Inhibitorul	Concentraţie, p.p.m.	Ca^{2+} în soluţie, mg/l				Observaţii
			*p*H – 7,5	*p*H – 8	*p*H – 8,5	*p*H – 9	
0	Proba-martor	—	16,20	16,40	17,50	18,60	precipitat alb sedimentat
1	Amidofosfat	100	30,00	29,20	26,00	20,00	apă opalescentă
2	Poliacrilat	100	30,00	28,40	24,40	20,00	precipitat alb sedimentat
3	Polifosfat	100	32,60	30,00	22,40	20,00	precipitat alb sedimentat

Tabelul 8

SOLUBILITATEA IONULUI Ca^{2+} ÎN APĂ CU DURITATEA DE 10°G, ÎN PREZENȚA UNOR INHIBITORI

Nr. crt.	Inhibitorul	Concentrație, p.p.m.	Ca^{2+} în soluție, mg/l				Observații
			*p*H – 7,5	*p*H – 8	*p*H – 8,5	*p*H – 9	
0	Proba-martor	—	42,00	9,40	10,00	8,00	precipitat alb sedimentat
1	Amidofosfat	100	42,40	16,00	26,00	10,60	apă opalescentă
2	Poliacrilat	100	64,00	58,20	52,40	32,80	precipitat alb sedimentat
3	Polifosfat	100	54,40	44,20	40,00	20,00	precipitat alb sedimentat

Tabelul 9

SOLUBILITATEA IONULUI Ca^{2+} IN APĂ CU DURITATEA DE 15°G, ÎN PREZENȚA UNOR INHIBITORI

Nr. crt.	Inhibitorul	Concentrație, p.p.m.	Ca^{2+} în soluție, mg/l				Observații
			*p*H – 7,5	*p*H – 8	*p*H – 8,5	*p*H – 9	
0	Proba-martor	—	64,00	9,20	—	—	precipitat alb sedimentat
1	Amidofosfat	100	63,20	62,40	—	—	apă opolescentă
2	Poliacrilat	100	72,00	78,80	—	—	precipitat alb sedimentat
3	Polifosfat	100	24,80	53,40	—	—	precipitat alb sedimentat

nu acționează ca inhibitor de coroziune, iar polifosfatul își menține activitatea de bun inhibitor de coroziune, reducînd viteza de coroziune a oțelului la $0{,}60—0{,}86 \times 10^{-2}$ mm/an.

Curbele de polarizare ale oțelului carbon, obținute prin metoda descrisă anterior, se expun în figurile ce urmează.

Curbele de polarizare expuse în figură indică un control catodic al fenomenelor de coroziune ale oțelului, atît în prezența amidofosfatului, cît și în prezența polifosfatului. Acest fapt este marcat de deplasarea polarizării catodice a electrodului de oțel spre valori mai mici ale curentului, 5$\mu A/cm^2$, față de proba-martor la care polarizarea are loc la 45 $\mu A/cm^2$.

În apa cu duritatea de 5°G, fenomenul de polarizare a metalului, indicat de deplasarea curbelor de polarizare la valori mai mici ale curentului de 2—5 $\mu A/cm^2$, indică formarea unei pelicule protectoare pe suprafața metalică, cu calități îmbunătățite față de apa cu duritatea de 2°G, în special în cazul polifosfatului. Această constatare coincide cu rezultatele obținute prin metoda gravimetrică.

Din curbele prezentate în figura 4 reiese, de asemenea, polarizarea oțelului carbon la curenți mai mici (1,2 $\mu A/cm^2$) în prezența amidofosfatului și a polifosfatului, față de proba-martor (20 $\mu A/cm^2$).

Și în cazul apei cu duritatea de 15°G, formarea peliculei protectoare pe zonele catodice ale oțelului este pusă în evidență de deplasarea curbelor de polarizare catodică în prezența inhibitorilor, față de curba probei-martor.

Deplasarea potențialelor staționare ale electrozilor în apa cu inhibitori la valori mai pozitive (70—80 mV), față de ale electrozilor în apa ca atare, este o consecință a reducerii activității zonelor anodice ca urmare a existenței peliculei protectoare pe zonele catodice.

În tabelele ce urmează se prezintă concentrațiile în ioni de calciu ale apei de răcire cu durități diferite tratată cu inhibitori, la diferite valori ale *p*H-ului apei.

Din datele tabelului 6 reiese că în cazul apei cu duritate scăzută (2°G), la valori mai mici ale *p*H-ului, poliacrilatul și polifosfatul în special, mențin calciu în stare solubilă în cantitate mare; de exemplu poliacrilatul 11,6 mg Ca^{2+}/l, polifosfatul 13,60 mg Ca^{2+}/l.

Datele prezentate în tabelul 7 indică faptul că în apa cu duritatea de 5°G toate cele trei substanțe investigate măresc cantitatea ionilor de calciu din soluție (30—32,60 mg/l), față de cantitatea de ioni de calciu în proba-martor (16—17 mg/l). Eficiența acestor substanțe scade, însă, la creșterea valorii *p*H-ului apei.

În tabelul 8 sînt prezentate solubilitățile calciului în apa cu duritatea de 10°G. În acest caz, amidofosfatul nu are nici o acțiune asupra ionilor de calciu. Poliacrilatul mărește cantitatea de ioni de calciu în soluție de la 42 la 64 mg/l. Eficiența acestei substanțe scade cu creșterea *p*H-ului apei. Polifosfatul manifestă o slabă acțiune ca inhibitor de depuneri în acest caz.

În apa cu duritatea de 15°G, așa cum reiese din datele cuprinse în tabelul 9, amidofosfatul, ca și în cazul apei cu duritatea de 10°G, nu acționează ca inhibitor de depuneri, poliacrilatul mărește cantitatea de ioni de Ca^{2+} din apa cu $pH = 7{,}5$ de la 64 mg/l (proba-martor) la 72 mg/l și în apa cu $pH = 8$ de la 9,20 la 78,80 mg/l. Polifosfatul manifestă tendința

de menținere a calciului în formă solubilă, la $pH=8$ s-au determinat 53,40 mg Ca^{2+}/l, față de 9,20 mg Ca^{2+}/l în proba-martor.

Concluzii

O privire de ansamblu asupra rezultatelor expuse conduce la următoarele concluzii:

1. Corozivitatea apelor de răcire care conțin mai mulți agenți agresivi (Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, O_2 etc.) nu poate fi dirijată decît în mică măsură prin variația valorilor pH-ului apei. Exemplu: dacă la $pH=7,5$ viteza de coroziune a oțelului carbon este de $11,60 \times 10^{-2}$ mm/an, la $pH=9$ viteza de coroziune scade la $8,77 \times 10^{-2}$ mm/an (tabelul 3).

2. Apele de răcire al căror pH variază între 7,5 și 9, dacă sînt tratate numai cu inhibitori, de depuneri, rămîn cu o agresivitate destul de pronunțată față de oțelul carbon, chiar la $pH=9$. Exemplu: în prezența poliacrilatului (tabelele 3—6), viteza de coroziune a oțelului prezintă valori similare cu vitezele de coroziune ale probelor-martor.

3. Fosfatul organic tip amidofosfat se comportă ca un bun inhibitor de coroziune, prezentînd eficiențe de 63,80—91,80%, capacitatea lui de protecție prezentînd ușoare creșteri la valori mai mari ale pH-ului apei.

4. Fosfatul organic studiat formează pelicule protectoare pe zonele catodice ale oțelului, ca și fosfații anorganici, așa cum reiese din măsurătorile electrochimice prezentate în curbele din figurile 2—5.

5. Capacitatea de legare a ionilor de calciu sub formă solubilă se manifestă astfel: față de apa netratată (proba-martor) toate cele trei substanțe rețincantități mai mari de ioni de calciu în soluție. Poliacrilatul investigat prezintă o mai bună acțiune la $pH=7,5$ și 8 față de $pH=8,5$ și 9.

Bibliografie

1. Cone, C. S., Mat. Protection, **9**, nr. 7, 1970, p. 35.
2. Freadmam, A. J. ș.a. Nalco Reprint, 101, 1960.
3. Machu, A., Werk. u. Korr., **11**, nr. 7, 1961, p. 434.
4. Puckorius, P. R. ș.a. Mat. Protection, **11**, nr. 11, 1972, p. 19
5. Ralston, P. H., Mat. Protection **11**, nr. 6, 1972, p. 42.
6. Hwa, C. M., Mat. Protection, **10**, nr. 12, 1971, p. 24.
7. Donahue, J. M. Mat. Protection, **10**, nr. 12, 1971, p. 19.
8. * * * Nalco Technifax, **11**, nr. 1, 1972, p. 31.
9. Germain, L. ș.a. Le Traitement des Eaux, Paris, 1969, p. 17.
10. Troscinski, Z. S. ș.a. Controlling Deposits in Cooling Water System. Nalco Reprint, nr. 182, mart. 1970.
11. * * * Nalco Nechnifax, **76**, 1970.
12. Hales, W. W. Control Cooling Water Deposition, Betz Special Report, 1969.

* * *

recenzie

H. JORDAN, V. KLIMA, K. P. KOVÁCS: Asynchronmaschinen. Funktion, Theorie, Technisches. **Mașini asincrone. Funcționare, teorie, tehnici.** Ed. Akademiei Kiadó, Budapest, 1975, 531 pag.

După un scurt capitol introductiv, în care sînt expuse elementele fizico-matematice care stau la baza funcționării mașinilor de inducție asincrone, urmează o dezvoltare pe larg, analitică și grafică, a teoriei acestora punîndu-se în mod deosebit accentul pe calculul grafic.

Sînt date exemple privind modul de realizare a înfășurărilor și sînt enumerate normele germane VDE și DIN care reglementează construcția, protecția și înscripționarea mașinilor.

După ce au fost studiate mașinile cu rotor în dublă colivie și cu bare înalte (cu refulare de curent), sînt abordate problemele de conectare, frînare, pornire și încălzire. Astfel, sînt descrise și analizate matematic frînarea în contracurent, în curent continuu și frînarea recuperativă, precum și încălzirea la pornire și la frînare. O deosebită atenție se acordă reglării vitezei de rotație a mașinilor asincrone sub toate formele folosite astăzi, ca: rezistențe adiționale în circuitul rotorului, impulsuri de curent continuu în circuitul rotorului, cascadă în curent continuu, cascadă în curent alternativ, cascadă prin redresare, comutație de poli, și prin schimbarea frecvenței rețelei de alimentare.

De asemenea, se tratează despre utilizările speciale ale mașinii asincrone, generatorul asincron, regulatorul de inducție, convertizorul asincron de frecvență și arborele electric, căruia i se dă o deosebită atenție. În final, sînt descrise detaliat conectarea asimetrică a mașinilor de inducție, inclusiv pornirea și frînarea asimetrică, asimetriile în circuitul rotorului și efectele termice rezultante.

Modul în care este ordonat materialul, forma îngrijită, detaliile, exprimarea și exemplele date conferă acestui volum un pronunțat caracter didactic. Tratatul „Mașini asincrone" poate fi folosit atît de studenți, cît și de inginerii practicieni în vederea aprofundării teoretice a noțiunilor și pentru proiectare.

A.V. BUZESCU

ELENA JERCAN
CRISTINA MUȘAT
MARIA MAINERICI

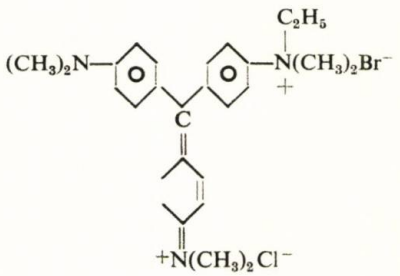
Determinarea spectrofotometrică a ceriului cu verde de metil

D. C. 543.42.062 : 546.655

The colour reactions of cerium with methyl-green described above are suitable for the spectrophotometric determination of cerium. The reaction conditions for the determination have been studied, the validity field of the Lambert-Beer low has been established, as well as the foreign ions interference. The method can be used for 1—11 μg Ce/cm³ at 470 nm.

Metodele spectrofotometrice instituite pentru determinarea ceriului, folosind reactivi organici, au la bază reacții cu formarea de combinații complexe sau reacții de oxidoreducere. În literatura de specialitate recentă se menționează din prima categorie următorii reactivi: *o*-(*p*-toluensulfonamidă) anilină [1], acid sulfosalicilic [2], acid 5-nitrosalicilic [3], 3-tionaftenoil-3-fluoracetonă [4], Solocrom azurin BS [5], iar din a doua categorie reactivii *o*-aminofenol [6], verde de leucomalachit [7 și 8], tetron [9], albastru de metilen [10], antrasol violet IR [11].

În această lucrare se propune o metodă spectrofotometrică de determinare a ceriului folosind verdele de metil. Acest reactiv are, după catalogul Merck, următoarea formulă chimică:



În chimia analitică verdele de metil este cunoscut ca indicator acido-bazic, cu schimbare de culoare de la galben la verde-albăstrui, în intervalul de *p*H 0,1—2.

Partea experimentală

Reactivi. În scopul stabilirii condițiilor optime ale reacției de formare a compusului colorat, a cărui absorbție să dea posibilitatea dozării Ce (IV), s-au preparat următoarele soluții:

— soluție de ceriu de concentrație 140 μg Ce (IV)/cm³ obținută prin dizolvarea $Ce(SO_4)_2$ într-o soluție de H_2SO_4 1M;

— soluția reactivului verde de metil în concentrație de 0,2% în soluție de H_2SO_4 1 M. Se recomandă ca soluția să se utilizeze după circa 24 de ore, timp necesar stabilizării;

— soluție de H_2SO_4 1 M.

Aparate utilizate. Măsurătorile de absorbție optică s-au realizat cu un spectrofotometru de tip Spekol și verificat cu un aparat de tip VSU-2 Carl Zeiss-Jena. Stabilirea lungimii de undă corespunzătoare absorbției optice maxime s-a efectuat cu un aparat Carl Zeiss-Jena Spekord.

Modul de lucru. Probele supuse măsurătorilor de absorbție optică s-au preparat în baloane cotate de 10 cm³, în care s-a introdus soluția de ceriu, în cantități variabile pînă la 11 μg/cm³ și 0,5 cm³ soluție de reactiv verde de metil. După un interval de 5 min., timp necesar finalizării reacției, se completează pînă la semn cu H_2SO_4 1 M.

Măsurătorile de absorbție optică au fost efectuate la 470 nm, folosind cuve de 1 cm, în comparație cu apa distilată.

Rezultatele obținute au permis trasarea curbei de etalonare, reprezentată în figura 1, din care se constată verificarea legii Bouguer-Lambert-Beer pentru intervalul 1—11 μg Ce/cm³.

Coeficientul molar de absorbție optică este egal cu 11200 cm^{-2}. $moli^{-1}$, ceea ce reprezintă o sensibilitate bună a reacției studiate.

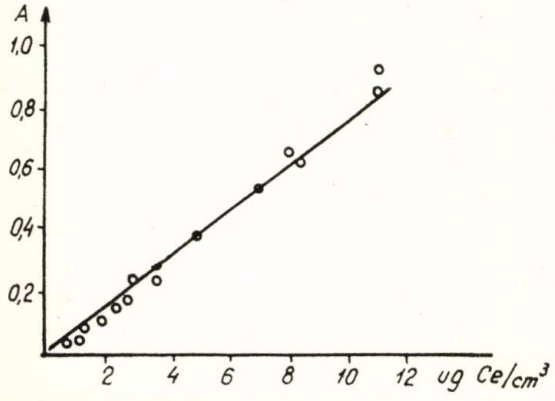


Fig. 1. Curba de etalonare pentru determinarea Ce(IV) cu reactivul verde de metil (λ = 470 nm).

Rezultate și discuții

Stabilirea lungimii de undă optime. Compusul care rezultă din reacția Ce (IV) cu reactivul verde de metil prezintă o absorbție optică maximă la 470 nm, după cum se vede din figura 2.

Se observă că la 470 nm se obține o maximă a luminii de către compusul studiat. La această lungime de undă soluția de reactiv nu prezintă absorbție optică, ceea ce permite realizarea determinărilor fără folosirea unei probe-martor.

Concentrația reactivului. Cercetările experimentale au arătat că absorbția optică a reactivului este neglijabilă (fig. 2, curba 2). Totodată compusul colorat rezultat din reacția ceriului tetravalent cu verde de metil nu prezintă o variație a absorbției luminii la adaosuri crescute de reactiv peste cantitatea minimă necesară obținerii intensității maxime a culorii.

Influenţa acidităţii. Studiul întreprins asupra influenţei mediului a dus la concluzia necesităţii unui *p*H acid pentru a asigura stabilitatea compusului colorat a cărui absorbţie optică se măsoară. Totodată în acest domeniu se elimină interferenţa coloraţiei reactivului, care este variabilă în funcţie de *p*H, precizîndu-se culoarea galbenă, corespunzătoare valorii sub 0,1 unităţi *p*H.

Cercetările asupra concentraţiei în acid sulfuric ca mediu de reacţie, au indicat valoarea optimă de 1 mol./l. Sub această valoare se constată o diminuare în timp, a stabilităţii coloraţiei. La o concentraţie mai mare decît 1 mol./l, reactivul verde de metil prezintă el însuşi o absorbţie optică, după cum se observă în figura 3.

Realizarea mediului acid cu HCl nu a condus la rezultate satisfăcătoare. De asemenea, n-a fost necesară înlocuirea mediului apos cu solvenţi organici.

Influenţa timpului. După 5 min de la amestecarea reactanţilor, timp necesar pentru terminarea reacţiei, intensitatea absorbţiei optice a probei rămîne constantă într-un interval de două ore, după care se observă o uşoară diminuare.

Influenţa diluţiei. Rezultatele obţinute în cazul determinărilor, folosind baloane cotate de 10, 25 şi 50 cm^3, s-au încadrat în valorile exprimate în curba de calibrare.

Raportul de combinare. Studiul cantitativ al reacţiei care are loc între ionul Ce^{4+} şi verdele de metil, efectuat prin metodele seriilor izomolare, sau a titrării spectrofotometrice, nu a condus la rezultate care să impună concluzii legate de prezenţa unei combinaţii complexe. Încercările efectuate pentru dovedirea unei reacţii de oxidoreducere între reactanţii propuşi au permis confirmarea existenţei unui sistem de acest tip. Astfel, alţi oxidanţi puternici formează cu reactivul utilizat un compus de culoare asemănătoare, după cum ionul Ce^{4+} mai este menţionat în literatura de specialitate ca oxidant al unor reactivi organici analogi.

Precizăm că metoda descrisă pentru dozarea Ce (IV) poate fi extinsă la dozarea Ce (III), după prealabila oxidare a acestuia şi eliminarea excesului de oxidant.

Interferenţe. Investigările făcute asupra influenţei diferiţilor ioni, au dus la concluzia că nu există interferenţe cu excepţia elementelor ce formează precipitate în mediu de acid sulfuric, sau a substanţelor puternic oxidante.

Aplicaţii

Datorită absenţei interferenţei majorităţii ionilor alături de care ceriul poate coexista în diverse probe, metoda propusă poate avea numeroase aplicaţii.

În cele ce urmează se prezintă dozarea ceriului din sticle optice cu reactivul propus, verdele de metil. Modul de lucru decurge în funcţie de proporţia în care ceriul este conţinut în proba analizată. La un conţinut relativ crescut aplicarea metodei descrise se poate face direct, din soluţia obţinută după dezagregarea sticlei examinate cu H_2SO_4 şi HF. În cazul în care cantitatea de ceriu este mică se realizează

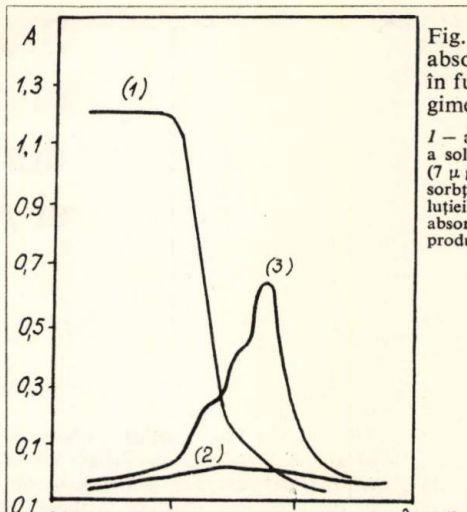


Fig. 2. Variaţia absorbţiei optice în funcţie de lungimea de undă:

1 — absorbţia optică a soluţiei de Ce(IV) (7 μ g/cm^3); *2* — absorbţia optică a soluţiei de reactiv; *3* — absorbţia optică a produsului de reacţie.

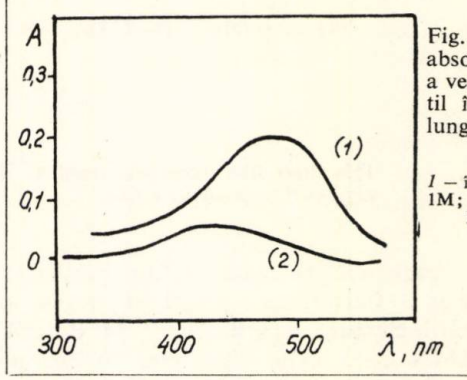


Fig. 3. Variaţia absorbţiei optice a verdelui de metil în funcţie de lungimea de undă:

1 — în soluţie H_2SO_4 1M; *2* — în soluţie H_2SO_4 3M.

concentrarea acestuia prin evaporare sau mai bine pe o coloană de răşină cationică, de tip Amberlite I R-120, folosind ca eluant H_2SO_4 1 M, realizîndu-se astfel mediul de reacţie dorit. Rezultatele obţinute la analizarea ceriului din sticle fabricate în ţara noastră, au fost concordante şi competitive cu alte metode folosite în acest sens.

Concluzii

În lucrare se propune o nouă metodă spectrofotometrică de dozare a ceriului, folosind ca reactiv verdele de metil. Domeniul de concentraţie indicat este cuprins între 1 şi 11 μg Ce/cm^3, pentru $\lambda = 470$ nm.

Deoarece interferenţele sînt minime, metoda propusă permite aplicaţii multiple. În lucrare este prezentată aplicarea metodei la analiza sticlelor optice.

Bibliografie

1. Malik, W., Sharma, T. C., J. Indian Chem. Soc., **47**, 1970, p. 167.
2. Das Ajit Kumar, Indian J. Chem., **10**, 1972, p. 306.
3. Khadikar, P. V., Gupta S. K., Sci. Cult., **37**, 1971, p. 231; C.A. **76**, 1972, 90807 q.
4. Holland, W., Veel, V. E., Jess, G., Microchim. Acta, **2**, 1970, p. 297.
5. Sharma, C. L., Tandon, S. N., Dilbach, R., Sabharwal, A. K., Indian J. Chem., **10**, 1972, p. 744.
6. Suten, A., Hodisan, T., Naumescu, A., Stud. Univ. Babeş Bolyai Ser. Chem., **15**, 1970, p. 23.
7. Podfigurna, H., Zimna, D., Rozpr. Wydz. 3. Nauk. Mat. Przyr. Gdansk. Tow. Nauk., **9**, 1973, p. 177; C.A., **82**, 1975, 38215 e.
8. Podfigurna, H., Zimna, D., Rozpr. Gdansk. Tow. Nauk. Wydz 3, **9**, 1972, p. 177; C.A., **80**, 1974, 66396 s.
9. Jordonov, N., Antonov, N., Daiev, D., Talanta, **13**, 1966, p. 1459.
10. Vernon, F., Anal. Chim. Acta, **48**, 1969, p. 425.
11. Szarvas, P., Jarabin A'Ceizler, Acta Phys. Chim. Debrecceina, **18**, 1973, p. 239.

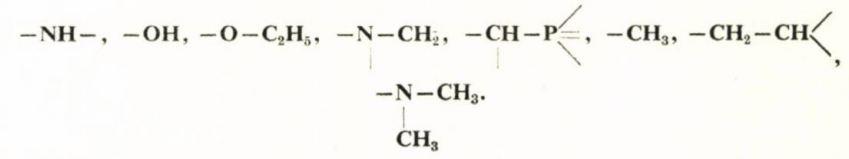
* * *

GHEORGHE ZUCHI
FILIP CHIRALEU

Studiul spectral RMN al unor esteri aminoalchilfosfonici derivați de la aldehida salicilică și *p*-dimetilaminobenzaldehida. VI*

D.C. 542.422.25:547.26'118

The authors have studied a study on the nuclear magnetic resonance for a series of aminoalkylphosphonic esters derived from salicylic aldehyde and p-dimethylaminobenzaldehyde. The presence of the signals has been noticed for all the protons of the groupings existing in these compounds, namely:



This study like those performed by IR and UV confirms the structure formula suggested in previous works.

Rezonanța magnetică nucleară a fost prevăzută din anul 1936 de G. Carter, dar s-a realizat practic în 1946 prin lucrările efectuate de F.Bloch și E.M. Purcell.

Spectrul RMN este curba absorbției de energie electromagnetică de către compusul studiat în funcție de cîmpul magnetic sau de frecvența aplicată acestuia. De aceea, utilitatea rezonanței magnetice nucleare dă posibilitatea elucidării formulei moleculare, ea devenind în ultimii ani una dintre metodele auxiliare cele mai importante în investigarea structurii compușilor organici [1].

În cercetările lor autorii au obținut esteri etilici aminoalchilfosfonici pornind de la benzaldehidă, salicilaldehidă și *p*-dimetilaminobenzaldehidă, care au fost transformate în baze Schiff și apoi condensate cu fosfitul de dietil [2]. Pentru elucidarea formulelor structurale s-au efectuat spectrele în IR, RMN și în UV [3, 4], care au confirmat structura amfionică a acestor derivați.

În această lucrare se prezintă spectrele RMN ale esterilor din ultimele două clase, menționați în tabelul 1.

Determinările s-au efectuat la un aparat Varian A-60 A, compușii 1—3 fiind solubilizați în apă deuterată, semnalul acesteia stabilindu-se la $\delta = 4{,}70$ p.p.m., iar compușii 4—7 au fost solubilizați în $CDCl_3$, utilizîndu-se ca semnal de referință TMS. Pozițiile semnalelor exprimă deplasări chimice δ care sînt exprimate în părți proporționale per milion (p.p.m.).

În spectrul RMN al esterului EAHBF (fig. 1), la $\delta = 1{,}18$ p.p.m. și 1,28 p.p.m. apar doi tripleți datorați radicalului $-CH_3$ din moleculă, avînd constanta de cuplaj $J = 7$ Hz. Radicalul $-CH_2-$ legat de atomul de azot ($J = 7$ Hz) apare reprezentat printr-un cuartet la $\delta = 3{,}11$ p.p.m., iar cuartetul despicat de la $\delta = 3{,}85$ p.p.m. caracterizează cei doi protoni ai radicalului $-C_2H_5$ legat de atomul de oxigen. Despicarea suplimentară se datorește neechivalenței celor doi protoni din gruparea metilenică a radicalului etil.

Protonul din gruparea —CH< atașată atomului de fosfor este reprezentat prin dubletul de la $\delta = 4{,}71$ p.p.m. cu $J = 17$ Hz, iar multipletul de la $\delta = 6{,}85$—7,60 p.p.m. denotă prezența celor patru protoni din nucleul aromatic.

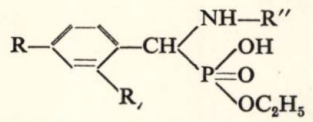
Protonii grupărilor —NH— și —OH nu pot fi caracterizați întrucît semnalele lor apar împreună cu cele ale apei nedeuterate care mai există în apa deuterată folosită la solubilizarea compusului.

Semnalele spectrului RMN al esterului PAHBF prezintă unele deplasări observate de $\delta = 0{,}95$ p.p.m. și 1,20 p.p.m. pentru cei doi tripleți ai grupării $-CH_3$ din radicalii metil și propil cu constanta de cuplaj $J = 7$ Hz. În timp ce gruparea $-CH_2-$ mediană din radicalul $-CH_2-CH_2-CH_3$ se semnalează printr-un sextet la $\delta = 1{,}75$ p.p.m. aceea legată de atomul de azot prezintă un multiplet la $\delta = 3{,}03$ p.p.m.; gruparea metilenică legată de oxigen este caracterizată printr-un cuartet dedublat la $\delta = 3{,}88$ p.p.m. pentru considerentul menționat mai sus. La $\delta = 4{,}73$ apare un dublet cu $J = 17$ Hz pentru protonul grupării —CH< legat de atomul de fosfor, iar cei patru protoni ai nucleului benzenic sînt reprezentați prin multipletul de la $\delta = 6{,}90$ și 7,70 p.p.m.

În spectrul RMN al esterului *n*-BAHBF gruparea metil și cei șapte protoni din radicalul butil sînt prezenți prin multipletul de la $\delta = 0{,}80$—2,00 p.p.m., iar la $\delta = 3{,}10$ p.p.m. apare un triplet pentru protonii grupei metilenice din radicalul butil legat de atomul de azot. Gruparea —CH< legată de atomul de fosfor este caracterizată prin dubletul de la $\delta = 4{,}75$ p.p.m.

* Nota V a apărut în Rev. Chim. **28**, nr. 3, 1977

Tabelul 1



Nr. crt.	R	R′	R″	Denumirea
1	H	OH	$-C_2H_5$	Esterul monoetilic al acidului α-etilamino-*o*-hidroxibenzilfosfonic (EAHBF)
2	H	OH	$-C_3H_7$	Esterul monoetilic al acidului α-propilamino-*o*-hidroxibenzilfosfonic (PAHBF)
3	H	OH	*n*-C_4H_9	Esterul monoetilic al acidului α-*n*-butilamino-*o*-hidroxibenzilfosfonic (*n*-BAHBF)
4	CH_3, CH_3 N	H	$-C_2H_5$	Esterul monoetilic al acidului α-etilamino-*p*-dimetilaminobenzilfosfonic (EA-*p*-DMABF)
5	CH_3, CH_3 N	H	$-C_3H_7$	Esterul monoetilic al acidului α-propilamino-*p*-dimetilaminobenzilfosfonic (PA-*p*-DMABF)
6	CH_3, CH_3 N	H	*n*-C_4H_9	Esterul monoetilic al acidului α-*n*-butilamino-*p*-dimetilaminobenzilfosfonic (*n*-BA-*p*-DMABF)
7	CH_3, CH_3 N	H	izo-C_4H_9	Esterul monoetilic al acidului α-izo-butilamino-*p*-dimetilaminobenzilfosfonic (izo-BA-*p*-DMABF)

cu $J = 17$ Hz, în timp ce multipletul de la $\delta = 6{,}85$—7,50 p.p.m. semnalează prezenţa celor patru protoni din nucleul benzenic.

În spectrul RMN al esterului EA-*p*-DMABF cele două grupări metil din radicalii etil sînt caracterizate prin cîte un triplet pentru fiecare poziţie la $\delta = 1{,}02$ p.p.m. şi 1,33 p.p.m., iar cuartetul lăţit de la $\delta = 2{,}76$ p.p.m. corespunde grupării metilenice din radicalul $-C_2H_5$ legat de atomul de azot.

Gruparea *p*-dimetilamino- se semnalează prin singletul de la $\delta = 2{,}96$ p.p.m. şi multipletul corespunzător grupării metilenice din radicalul etil grefat la atomul de oxigen se situează la $\delta = 3{,}85$ p.p.m. La $\delta = 4{,}16$ p.p.m. apare un dublet cu constanta de cuplaj $J = 17$ Hz datorat protonului de la carbonul legat de fosfor şi la $\delta = 6{,}66$ p.p.m. şi 7,60 p.p.m., se semnalează un grup de semnale sub forma unui sistem AB ce corespunde celor patru protoni ai radicalului *p*-fenilen.

De asemenea, între $\delta = 11{,}6$ p.p.m. şi 8,00 p.p.m. apare un semnal foarte larg caracteristic protonilor din grupările —NH— şi —OH.

Spectrul RMN al esterului PA-*p*-DMABF (fig. 2) prezintă următoarele diferenţieri:

— multipletul datorat celor două grupări $-CH_3$ din radicalul etil şi cel propil se află la 0,58 şi 1,20 p.p.m., iar cel caracteristic celor doi protoni ai grupării metilenice din radicalul propil se situează la $\delta = 1{,}91$ p.p.m. Singletul ce caracterizează cele două grupări etil se află la $\delta = 3{,}0$ p.p.m. În rest semnalele sînt identice.

În spectrul RMN al esterului *n*-BA-*p*-DMABF, multipletul grupării $-CH_3$ din radicalul etil şi *n*-butil se găseşte la $\delta = 0{,}58$—1,50 p.p.m. Protonii grupărilor metilenice prezintă următoarele semnale: cei din poziţia β faţă de atomul de azot la $\delta = 1{,}88$ p.p.m.; cei din poziţia α faţă de acelaşi atom au un multiplet la $\delta = 2{,}66$ p.p.m., iar gruparea $-CH_2-$ legată de atomul de oxigen la $\delta = 3{,}55$ p.p.m.

Dubletul caracteristic protonului de la gruparea —CH< legată de atomul de fosfor se semnalează la $\delta = 4{,}16$ p.p.m., iar cei patru protoni ai inelului aromatic prezintă semnalele unui sistem AB la $\delta = 6{,}66$ p.p.m. şi 7,60 p.p.m.

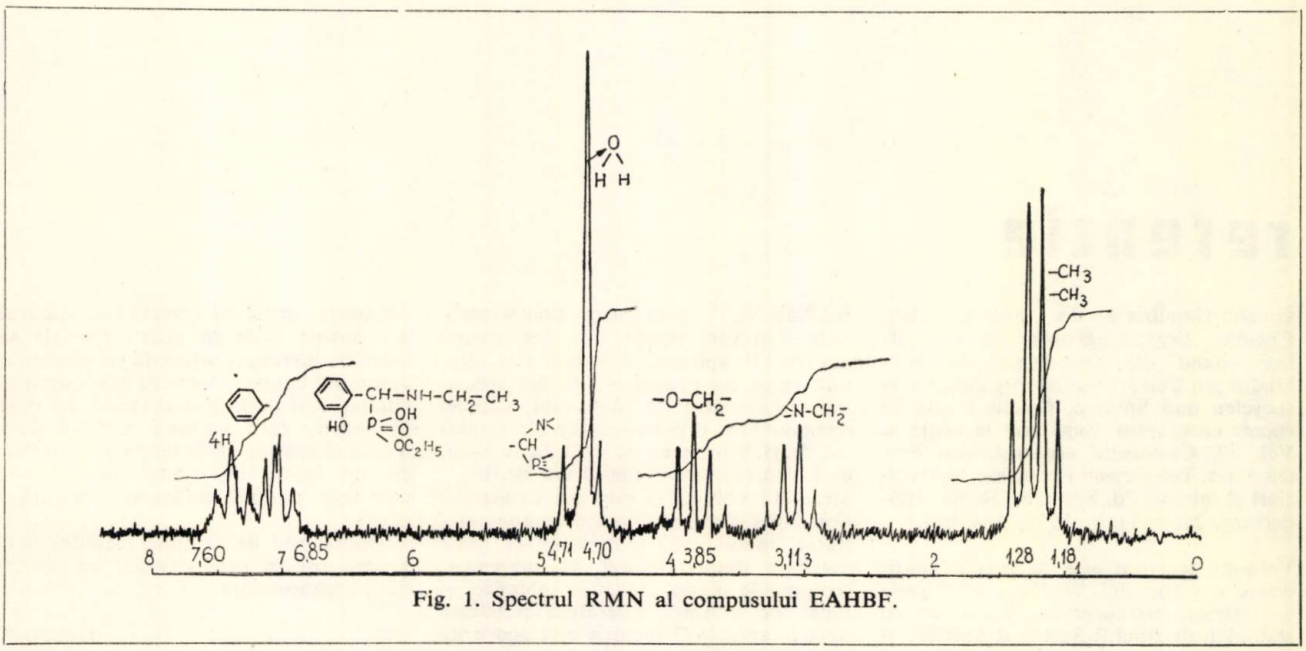


Fig. 1. Spectrul RMN al compusului EAHBF.

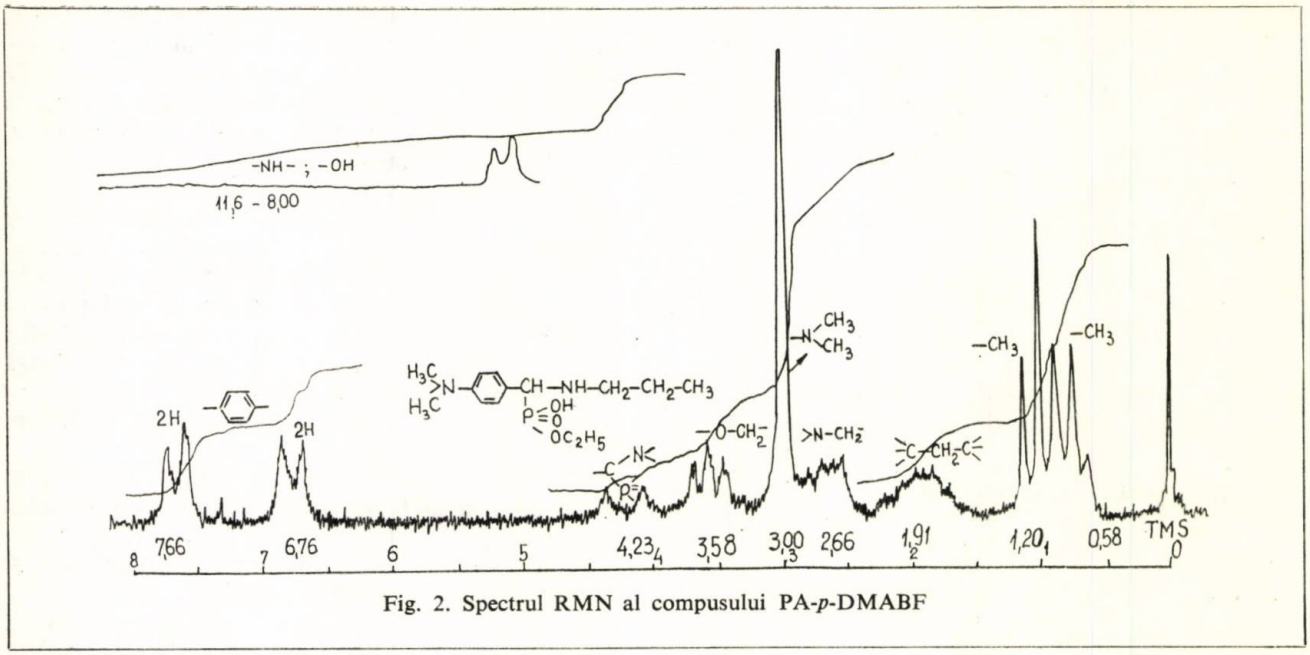


Fig. 2. Spectrul RMN al compusului PA-*p*-DMABF

În offset, la $\delta = 11,6—8,00$ p.p.m. apar semnalele protonilor din grupările —NH— și —OH.

În spectrul RMN al esterului izo-Ba-*p*-DMABF se observă următoarele diferențieri caracteristice:

— multipletul de la $\delta = 0,75$ p.p.m. și 1,20 p.p.m. pentru cele trei grupări $—CH_3$ (două din radicalul izopropil și una din radicalul etil).

— un multiplet pentru gruparea $—CH_2—CH<$ din radicalul izopropil legat de atomul de azot ce apare la $\delta = 2,0—2,75$ p.p.m.

— multipletul grupării $—CH_2—$ legată de atomul de oxigen se semnalează la $\delta = 3,53$ p.p.m., iar protonul grupării $—CH<$ atașată atomului de fosfor se găsește la $\delta = 4,10$ p.p.m., avînd constanta de cuplaj $J = 17$ Hz.

Concluzii

Prin studiul RMN efectuat în această clasă de compuși s-au evidențiat semnalele tuturor protonilor existenți în structura acestor esteri, care confirmă formularea propusă în lucrările anterioare.

Bibliografie

1. Pogany, I., Banciu, M., „Metode fizice în chimia organică", Ed. științifică București, 1972.
2. Zuchi, Gh., Mavrodin, Al., Rev. Chim., 26, nr. 12,, 1975, p. 986—991.
3. Zuchi, Gh., Morait, Gh., Chiraleu, E. F., Rev. Chim., 27, nr. 9, 1976, p. 791.
4. Zuchi, Gh.. Rev. Chim. 28, nr. 3, 1977, p. 290.

* * *

recenzie

Gmelin-Handbuch der anorganischen Chemie. Ergänzungswerk zur 8. Auflage. Band 30. Zinn-Organische Verbindungen. Teil 3. Zinntetraorganile, Heterocyclen und Spirane. **Gmelin-Tratat de chimie anorganică. Supliment la ediția 8. Vol. 30. Combinații organostanice.** Partea a 3-a. **Tetraorganili de staniu, heterocicluri și spirani.** Ed. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1976, 164 pag.

Volumul recenzat este de fapt o continuare a volumului 29 din aceeași serie și tratează tetraorganilii asimetrici ai staniului, de tipul $R_2SnR'_2$, $R_2SnR'R''$ și RR'SnR''R''', precum și combinațiile ciclice, în care staniul este heteroatom normal sau spiranic. Volumul este alcătuit, ca și cel precedent, de doi specialiști recunoscuți în domeniul chimiei combinațiilor organometalice ale staniului, dr. H. Schumann și dr. I. Schumann, de la Universitatea tehnică din Berlin.

Structura volumului este cea caracteristică seriei Gmelin. Fiecare compus este tratat individual, prezentîndu-se date detaliate despre modul de preparare, constantele fizice, reacțiile chimice și eventuale utilizări. Literatura publicată pînă în anul 1973 inclusiv este acoperită exhaustiv, astfel că cercetătorul nu mai are nevoie decît în ocazii speciale să consulte literatura originală referitoare la compusul căutat. Derivații organostanici studiați mai puțin sînt sistematizați doar în tabele, care cuprind aceleași date. Volumul conține 26 de tabele și se încheie cu un foarte util index de formule, care face posibilă utilizarea eficientă a cărții.

Volumul este de utilitate incontestabilă pentru toți cei care lucrează cu combinații organostanice.

I. HAIDUC

▲ ▲ ▲

DOINA TOLAN
GEORGE KALMUȚCHI
MIRCEA TOLAN

Determinarea biocidului 1,3,5-trietilhexahidrotriazina din atmosferă

D. C. 543.24:547.873

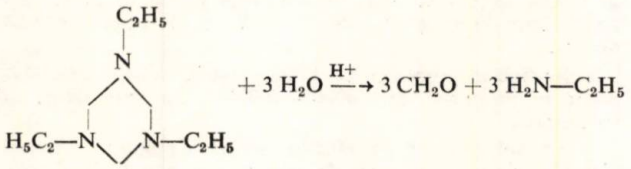
The 1, 3, 5-triethyl hexahydrotriazine is industrially used for inhibiting the development of the microbial flora in emulsifiable oils and the recycled cooling waters. In view of the well-known toxicity of the biocides, a new technique has been worked out for determining this substance in the atmosphere. The method consists in taking the samples from the air in two series-connected micro-absorbents containing each 2 ml of H_2SO_4 at 0.5% (v/v), decomposing the substance obtained into formaldehyde and monoethylamine by heating for 10 minutes at 90°C and determining the formaldehyde with chromotropic acid.

1, 3, 5-trietilhexahidrotriazina se utilizează industrial ca biocid, în scopul inhibării dezvoltării florei microbiene în uleiurile emulsionabile și apele de răcire recirculate. Datorită toxicității recunoscute a biocizilor de acest gen [1] s-a elaborat un procedeu pentru determinarea cantitativă a acestei substanțe în atmosferă, atît în zonele de lucru, cît și în jurul turnurilor de răcire a apelor recirculate.

Principiul metodei constă în descompunerea substanței în mediu de acid sulfuric, în formaldehidă și etilamină și dozarea spectrofotometrică a formaldehidei rezultate folosind ca reactiv sarea disodică a acidului cromotropic.

Partea experimentală

Descompunerea 1, 3, 5-trietilhexahidrotriazinei are loc în mediu de acid sulfuric, la un $pH \leqslant 6{,}3$ [1], conform reacției:



Formaldehida rezultată se determină spectrofotometric, la 570 nm, după metoda recomandată de Bricker și Johnson îmbunătățită de West și Buddhadev [2, 3].

Pentru a stabili absorbanța maximă s-au efectuat determinări cu o cantitate constantă de 2 μg biocid/ml soluție, în prezență de volume egale de soluții de acid sulfuric, cu concentrații de 0,25; 0,50; 1,0 și 1,50% vol. H_2SO_4. Absorbanța maximă s-a obținut cu soluția de 0,50% vol. H_2SO_4.

Determinînd variația absorbanței pentru soluții cu concentrația de 2 μg biocid/ml și în prezență de 0,50% vol. H_2SO_4, în funcție de temperatură, s-a constatat că absorbanța maximă și cu mai mare stabilitate în timp se obține la temperatura de 90°C, la un timp de reacție de 10 min.

De asemenea s-a studiat interferența etilaminei la determinarea formaldehidei prin procedeul ales. În acest scop s-au preparat probe cu concentrații cunoscute de formaldehidă în soluție de H_2SO_4 0,5% vol., la care s-a adăugat etilamină în cantități corespunzătoare cantităților ce apar în urma descompunerii biocidului. Rezultatele obținute indică absența unei interferențe a etilaminei la reacția formaldehidei cu sarea disodică a acidului cromotropic, la concentrațiile 1 : 1 molar, care apar în practică.

Studiindu-se stabilitatea în timp a probelor s-a constatat că soluțiile de biocid, chiar și în diluții mari (0,10—2 μg/ml), similare probelor recoltate din atmosferă, nu suferă transformări. Probele cu concentrații cunoscute, păstrate în frigider la +10°C, timp de 10 zile, prelucrate după procedeul prezentat, nu și-au modificat absorbanța.

Pentru a verifica dacă descompunerea biocidului are loc conform reacției date s-au preparat probe cu diferite concentrații de formaldehidă, corespunzătoare cantităților de 0,48; 0,96 și 1,44 μg biocid/ml. Valorile obținute sînt în bună concordanță cu valorile teoretice, erorile relative fiind de 4%.

Avînd în vedere aceste elemente, pentru determinarea biocidului din atmosferă, se procedează în felul următor:

Proba se recoltează prin aspirarea aerului prin două microabsorbante legate în serie, conținînd fiecare cîte 2 ml soluție H_2SO_4 0,5% vol. Aerul se aspiră cu o viteză de 300 ml/min, aceasta fiind viteza maximă de recoltare la care într-un al treilea vas de reținere, după barbotarea aerului impurificat cu biocid timp de 30 min, nu s-au găsit concentrații de biocid peste limita de detecție. În continuare probele se încălzesc la 90°C, timp de 10 min. După răcirea probelor, se adaugă un volum egal de reactiv (sarea disodică a acidului cromotropic 0,5% în H_2SO_4 concentrat) și se completează imediat cu H_2SO_4

concentrat pînă la o concentrație în H_2SO_4 de 86%, concentrație la care metoda are cea mai bună repetabilitate și prezintă sensibilitatea cea mai mare [3]. După 15 min, probele se citesc la spectrofotometru, la lungimea de undă de 570 nm.

S-a utilizat un spectrofotometru Spekol, folosind prima treaptă de sensibilitate a aparatului și cuve cu grosimea stratului de soluție de 1 cm.

Sensibilitatea metodei este de 0,1 μg biocid/ml soluție de analizat. Legea Lambert — Beer se respectă în domeniul concentrațiilor de 0,1—2,5 μg/ml.

Erorile medii pătratice pentru concentrații de 1; 1,5 și 2 μg biocid/ml soluție au fost de 0,0058; 0,005 și 0,007, iar erorile relative corespunzătoare, de: 4,6, 2,7 și 2,5%, valori care se încadrează în limitele erorilor pentru analizele spectrofotometrice.

Concluzii

Se propune o metodă pentru determinarea în atmosferă a biocidului 1, 3, 5-trietilhexahidrotriazina, prin descompunerea acestuia în mediu de acid sulfuric și dozarea formaldehidei rezultate cu acid cromotropic.

Sensibilitatea metodei este de 0,1 μg biocid/ml. Erorile medii pătratice pentru concentrațiile studiate au fost de 0,0058; 0,005 și 0,007, iar erorile relative corespunzătoare de 4,6; 2,7 și 2,5%, valori care se încadrează în limitele erorilor pentru analize spectrofotometrice.

Metoda permite controlul atmosferei în locurile unde apare 1,3,5-trietilhexahidrotriazina în cursul fabricării sau utilizării sale, instalații de sinteză a biocidului, de tratare a uleiurilor emulsionabile și a apelor de răcire recirculate, turnuri de răcire a apelor, etc.

Bibliografie

1. * * * Prospect pentru Vancide TH, firma RZ Vanderbilt Company Inc, New York, 1972.
2. Bricker, C. E., Johnson, H. R., Ind. Eng. Chem., Analyt. Ediția 17, 1945, p. 400.
3. West, P. W., Buddhaev, S., Z. Anal. Chem. 153, 1956, p. 177.

* * *

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A ACIDULUI FLUOSILICIC

Brevet R.S.R. nr. 60225

Invenția se referă la un procedeu de obținere a acidului fluosilicic, cu un conținut în P_2O_5 mai mic de 0,015%, prin tratarea acidului fosforic obținut pe cale umedă cu carbonat de sodiu.

Fluorosilicatul de sodiu rezultat se granulează cu pînă la 10% diatomită și cu 0,45—0,80% acid sulfuric față de necesarul stoichiometric pentru obținerea sulfatului de sodiu; granulatul se calcinează la temperatura de 450—600°C în cuptor rotativ, iar fluorul care se degajă în proporție de 85—90% sub formă de SiF_4 și HF se absoarbe în apă sau în acid fluosilicic diluat.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— asigură recuperarea fluorului din roca fosfatică sub formă de H_2SiF_6 tehnic pur;

— mărește randamentul de degajare a fluorului din fluosilicatul de sodiu, prin adaos de acid sulfuric și diatomită;

— prelucrează fluosilicatul de sodiu granulat într-un utilaj obișnuit, cuptor rotativ;

— reduce praful în cuptor, datorită granulării.

Dosar nr. 73707
Data înregistrării: 2.02.1973
Data publicării: 15.04.1976
Autori:
Ing. Victoria Preda
Ing. Alexandra Adriana Corina
Ing. Mihai Dumitrescu
Ing. Ion Strugariu
Paul Trestioreanu
Ing. Rodica Maria Dimoftache

Int. cl.: C 01 B 33/10
C 01 B 25/18
Cl.: 12 i, 33/10
Titular:
Combinatul de îngrășăminte chimice, Valea-Călugărească

MEDIU DE CULTURĂ PENTRU OBȚINEREA PENICILINEI V

Brevet R.S.R. nr. 61714

Invenția se referă la un mediu de cultură pentru *Penicillium Chrysogenum* 415 producător de penicilină V (fenoxipenicilină), utilizîndu-se:

— sulfat de amoniu în proporție de 0,1—0,8%, ca sursă de azot mineral;

— amestec de drojdie furajeră de Torrula în concentrație de 0,02—1,9% (exprimat în substanță proteică) cu extract de porumb în proporție de 3 : 1—9 : 1, ca sursă de azot organic;

— lecitină în proporție de 0,002 — 0,6% și acid β-indolilacetic în proporție de 0,00005—0,005%, ca stimulatori ai biosintezei.

Aceste substanțe se introduc în mediul de cultură conținînd lactoză, glucoză, extract de porumb, carbonat de calciu, amidon, azotat de amoniu, uree, sulfat de sodiu, sulfat de mangan, sulfat de magneziu, sulfat de zinc, sulfit de sodiu, fosfat de amoniu, sonit.

Procedeul este ușor de realizat, obținîndu-se randamente mărite.

Dosar nr. 69646
Data înregistrării: 03.02.1972
Data publicării: 15.09.1976
Autori:
Biol. Georgeta Alupei
Ing. Filip Dogariu
Biol. Maria Dogariu
Biol. Mihai Gavrilescu
Biol. Virgil Tincu

Int. Cl.²: C 12D 9/86
Cl.: 30 h, 6
Titular:
Întreprinderea de antibiotice, Iași

▲ ▲ ▲

NICOLAE CIOCAN
GEORGE E. BAIULESCU

Determinarea potențiometrică a substanțelor tensioactive anionice din pesticide

D. C. 543.257.1 : 661.183.12 : 632.95

It has been worked out an indicatory electrode which permits the potentiometric titration on a large scale of anionic surfactants, with N-cetyl-N,N,N-trimetylammonium bromide, in a wide range of *p*H [1—11]. Conditions at which differentiate titration is possible of the anionic surfactants mixture from an homologous series, or different series, are described. The electrode has been utilized in the tensioactive substances analysis, industrially produced or pesticide comprised.

Dozarea surfactanților anionici din pesticide este laborioasă, principalele dificultăți întîmpinate fiind următoarele [1—13]:

— reacțiile ce stau la baza metodelor de determinare a grupărilor active din tensidele anionice nu sînt specifice, ele putînd fi date chiar de substanțele active din pesticide;

— concentratele emulsionabile sau pulberile muiabile conțin simultan surfactanți anionici și neionici, agenți de dispersie și muianți, solvenți organici, substanțe active, stabilizanți etc.;

— substanțele active sînt deseori colorate și solubile în același tip de solvenți ca și tensidele.

Extinderea domeniului de investigație analitică a metodei de titrare a tensidelor anionice cu tenside cationice, prin determinarea potențiometrică a punctului de echivalență, a deschis o nouă posibilitate de abordare a acestei probleme. Deși au fost folosiți diferiți electrozi în titrările potențiometrice ale surfactanților ionici [14—18], încercările de titrare diferențiată a unui amestec de surfactanți au fost lipsite de succes [16], obținîndu-se, ca și în cazul titrării în două faze, numai o informație globală.

Realizarea electrozilor-membrană surfactant-extractivi [19—20], care își schimbă reversibil natura chimică a membranei în timpul utilizării, a permis titrarea diferențiată a unor amestecuri de surfactanți anionici, care au constantele de extracție în membrană bine diferențiate.

În această lucrare este descrisă realizarea unui electrod surfactant-extractiv care permite dozarea potențiometrică a unor surfactanți anionici în amestec, conținuți în materiile prime folosite în industria preparatelor fitofarmaceutice și în pesticide.

Premisele teoretice ale realizării unor asemenea electrozi „ion-extractivi" au fost descrise anterior [19—21].

Partea experimentală. Rezultate și discuții

Prepararea, modul de lucru și caracteristicile electrodului-indicator

Substanța activă, caprilsulfatul cobaltic de difenilglioximă, $[Co(C_{14}H_{11}N_2O_2)_2C_{12}H_8N_2]^+$ $[C_{10}H_{21}SO_4]^-$, s-a preparat după indicațiile din literatură privitoare la obținerea dioximaților [22—25]. Cuplînd oximații respectivi cu diferite tenside anionice s-au obținut compuși susceptibili de a fi utilizați ca substanțe active pentru electrozii sensibili la surfactanți.

Modul de lucru a fost următorul: printr-o soluție alcoolică conținînd acetat de cobalt (II), difenilglioximă și *o*-fenantrolină (raport molar 1 : 2 : 3) s-a barbotat aer timp de 10 ore pentru oxidarea cobaltului. Soluția de dioximat obținută a fost filtrată și adusă cu apă la 10^{-2}M. Într-o pîlnie de separare s-au agitat volume egale de soluție 10^{-3}M caprilsulfat de sodiu și dioximat. Complexul rezultat a fost extras în *o*-diclorbenzen, uscat pe sulfat de sodiu anhidru și adus cu solvent la 10^{-3}M. Cu substanța activă astfel obținută s-au umplut rezervoarele unor electrozi cu membrană de grafit [19—21].

După utilizare, electrozii au fost spălați, în ordine, cu soluție 4×10^{-3}M de bromură de N-cetil-N, N, N-trimetil amoniu, 4×10^{-3}M caprilsulfat de sodiu, cu apă distilată și în final au fost bine șterși cu hîrtie de filtru. La determinarea constantelor de selectivitate s-a procedat similar după fiecare măsurătoare. Electrozii au fost păstrați în eprubete ermetic închise, conținînd soluția folosită la umplerea rezervoarelor. Între măsurători electrozii au fost ținuți în apă distilată.

Reactivii utilizați au fost p.a. Puritatea tensidelor a fost $\geq 99\%$, verificată titrimetric [13]. Soluțiile de surfactanți anionici (reactivi și produși industriali) și emulsiile de pesticide s-au preparat cu apă distilată. În soluțiile alchilsulfaților C_{14}, C_{16}, C_{18} s-a adăugat 4, 6 și respectiv 8% izopropanol pentru solubilizare. Soluțiile și emulsiile folosite la titrare au avut o concentrație de circa 4×10^{-3}M surfactant anionic. Cînd a fost necesar titrul s-a determinat prin metoda titrării în două faze [13].

În toate titrările potențiometrice s-a utilizat ca titrant o soluție de bromură de N-cetil-N, N, N-trimetilamoniu (CETAB) 4×10^{-3}M conținînd 4% izopropanol.

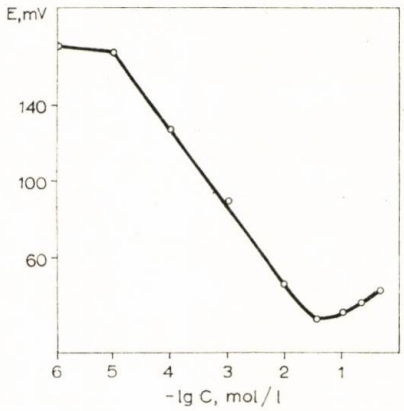


Fig. 1. Determinarea concentrației critice micelare (CMC) pentru ionul caprilsulfat cu ajutorul funcției electrodice.

Volumul inițial al probelor titrate potențiometric a fost de circa 35—40 ml. Reglarea *p*H-ului, în intervalul 1—11, s-a făcut cu soluții-tampon (acetat, borat și fosfat) și cu soluții 0,1 N HCl și NaOH. *p*H-ul a fost reglat utilizînd electrodul de sticlă.

Măsurătorile de potențial s-au efectuat cu un aparat Orion Research Ionalyzer 801 A, față de un electrod cu dublă joncțiune model 900200. *p*H-ul a fost măsurat cu un electrod de sticlă Corning model 476022. Măsurătorile necesare pentru determinarea concentrației critice micelare (CMC) și calcularea constantelor de selectivitate s-au efectuat la 25±0,1°C în regim termostatat. Soluțiile s-au agitat magnetic.

Răspunsul electrodului la ionul caprilsulfat. Curba de calibrare este lineară în domeniul de concentrație 10^{-5}—10^{-2}M caprilsulfat cu o pantă de circa 40 mv/decadă (fig. 1). Valoarea CMC-ului, corespunzătoare punctului de inflexiune al curbei [26, 27], este în bună concordanță cu valoarea de $3{,}5 \times 10^{-2}$M obținută din date de tensiune superficială [28]. Stabilitatea în timp a electrodului este bună, după 10 luni de la preparare avînd aceiași curbă de calibrare. Timpul de răspuns este rapid, fiind de maximum 2 min la concentrații de 10^{-5}M și mai mic de 20 s la concentrații mai mari de 10^{-4}M.

Valorile constantelor de selectivitate (tabelul 1), calculate folosind formula redusă a ecuației lui Eisseiman [29], arată că substanțele anorganice investigate nu interferă. Este de remarcat că anionii ClO_4^-, NO_3^- I^- etc., care au fost găsiți ca interferenți serioși pentru electrozii surfactanți-sensibili [26], nu perturbă răspunsul electrodului. De asemenea ingredienții de condiționare ai detergenților (EDTA, borați, fosfați etc.) nu interferă.

Surfactanții anionici, cu lanț alchilic sau arilalchilic mai hidrofob decît caprilsulfatul, interferă, electrodul fiind lipsit de selectivitate. În seria alchilsulfaților, creșterea lungimii lanțului hidrocarbonat cu doi atomi de carbon duce la creșterea interferenței cu circa un ordin de mărime. În mediu acid sau neutru săpunurile nu interferă însă în mediu alcalin se constată și aici creșterea interferenței cu creșterea lanțului alchilic.

Titrarea potențiometrică a surfactanților anionici, singuri și în amestec

Titrarea surfactanților anionici singuri. Dependența accentuată a activităților surfactanților în soluții de *p*H, tărie ionică, solvenți organici, prezența altor surfactanți anionici sau neionici etc., face ca determinarea concentrației surfactanților prin măsurători directe, să aibă aplicații limitate. Lipsa de selectivitate a electrozilor, față de diverse specii de surfactanți, precum și față de multe specii anorganice comune [28] complică și mai mult utilizarea electrozilor „surfactant-selectivi" în măsurători directe. Rezultă

Tabelul 1

CONSTANTELE DE SELECTIVITATE ALE ELECTRODULUI

Nr. crt.	Anionul interferent	Sarea folosită	Concentrație, mol/l	$K_{C_{10}H_{21}SO_4^-/A^-}$	Observații
1	SO_4^{2-}	K_2SO_4	10^{-3}	$0{,}4.10^{-4}$	
2	NO_3^-	$NaNO_3$	10^{-3}	$0{,}1.10^{-3}$	
3	$H_2PO_4^-$	$NH_4H_2PO_4$	10^{-3}	$0{,}2.10^{-3}$	
4	F^-	NaF	10^{-3}	$0{,}1.10^{-2}$	
5	Cl^-	NH_4Cl	10^{-3}	$0{,}6.10^{-3}$	
6	Br^-	KBr	10^{-3}	$0{,}9.10^{-3}$	
7	I^-	KI	10^{-3}	$0{,}2.10^{-2}$	
8	ClO_4^-	$KClO_4$	10^{-3}	$0{,}5.10^{-2}$	
9	$B_4O_7^{2-}$	$Na_2B_4O_7$	10^{-3}	$0{,}1.10^{-3}$	
10	CH_3COO^-	CH_3COONa	10^{-3}	$0{,}4.10^{-3}$	
11	$EDTA^{2-}$	$EDTANa_2$	10^{-3}	$0{,}8.10^{-4}$	
12	$C_6H_{11}SO_4^-$	$C_6H_{11}SO_4Na$	10^{-3}	$0{,}4.10^{-2}$	
13	$C_8H_{17}SO_4^-$	$C_8H_{17}SO_4Na$	10^{-3}	$1{,}4.10^{-1}$	
14	$C_{10}H_{21}SO_4^-$	$C_{10}H_{21}SO_4Na$	10^{-3}	1,0	
15	$C_{12}H_{25}SO_4^-$	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	10^{-3}	0,9.10	
16	$C_{14}H_{29}SO_4^-$	$C_{14}H_{29}SO_4Na$	10^{-3}	8,6.10	
17	$C_{16}H_{33}SO_4^-$	$C_{16}H_{33}SO_4Na$	10^{-4}	$7{,}4.10^2$	
18	$C_{18}H_{37}SO_4^-$	$C_{18}H_{37}SO_4Na$	10^{-4}	$4{,}3.10^3$	
19	$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^-$	$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$	10^{-3}	$6{,}5.10^2$	
20	$C_{13}H_{27}COO^-$	$C_{13}H_{27}COONa$	10^{-4}	$0{,}7.10^{-1}$	*p*H = 6,0
21	$C_{15}H_{31}COO^-$	$C_{15}H_{31}COONa$	10^{-4}	$0{,}8.10^{-1}$	*p*H = 6,0
22	$C_{13}H_{27}COO^-$	$C_{13}H_{27}COONa$	10^{-4}	4,3.10	*p*H = 11,0
23	$C_{15}H_{31}COO^-$	$C_{15}H_{31}COONa$	10^{-4}	$1{,}8.10^2$	*p*H = 11,0

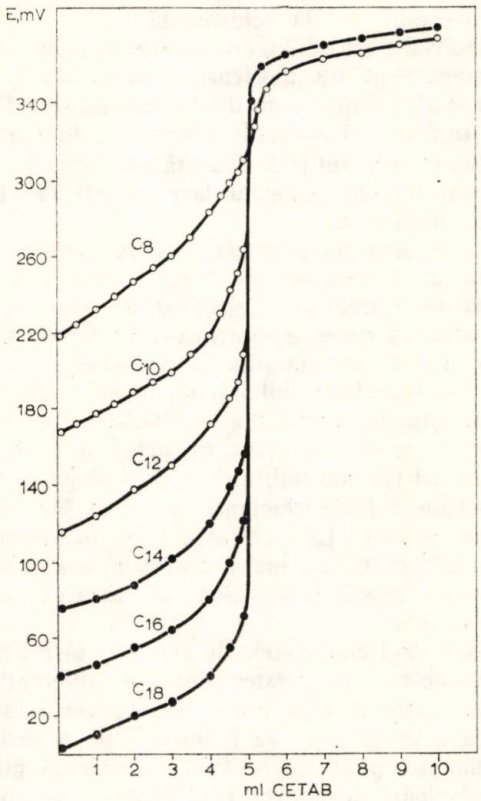


Fig. 2. Titrarea surfactanţilor din seria omoloagă a alchilsulfaţilor.

că titrarea potenţiometrică este singura metodă (care prezintă importanţă practică) de utilizare a acestor electrozi.

Valorile constantelor de selectivitate (tabelul 1) arată că orice surfactant cu lanţ hidrocarbonat suficient de lung (pentru alchilsulfaţi lungimea minimă este de 8 atomi de carbon) poate fi folosit la prepararea substanţei active a electrodului. De asemenea un termen dintr-o serie omoloagă poate fi înlocuit în membrană de termenii superiori:

$$[Co(DF)_2(OF)]^+ C_nA^- + C_{n+m}A^- \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons [Co(DF)_2(OF)]^+ C_{n+m}A^- + C_nA^- \quad (1)$$

Deoarece la prepararea substanţei active s-a luat un termen inferior convenabil, natura chimică a membranei se modifică în funcţie de specia chimică prezentă în soluţia de măsurat. Transformarea este reversibilă deoarece s-a constatat că unii surfactanţi cationici sînt capabili să extragă total surfactanţii anionici din membrană. Rezultă că electrodul poate fi folosit la titrarea potenţiometrică a tensidelor anionice cu cele cationice (şi viceversa), el modificîndu-şi reversibil natura chimică a membranei la punctul de echivalenţă. Această schimbare este însoţită de o variaţie corespunzătoare a potenţialului măsurat.

Experimental se observă că, pentru un titrant cationic dat, (fig. 2), mărimea saltului la echivalenţă creşte semnificativ cu creşterea lanţului hidrofob al surfactantului anionic. Dependenţa reală este încă şi mai accentuată deoarece în soluţiile C_{14}—$C_{18}SO_4^-$ şi în titrant s-a adăugat izopropanol, pentru a obţine

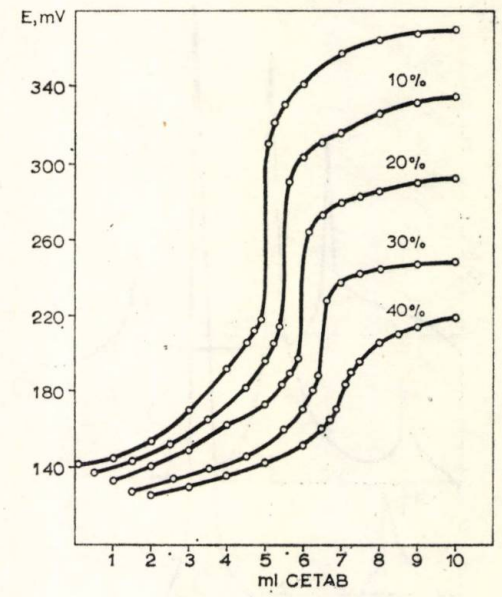


Fig. 3. Influenţa concentraţiilor de alcool etilic (0%, 10%, 20%, 30%, 40%) asupra valorii saltului la echivalenţă în cazul titrării di-2-etilhexilsulfosuccinatului de sodiu cu CETAB.

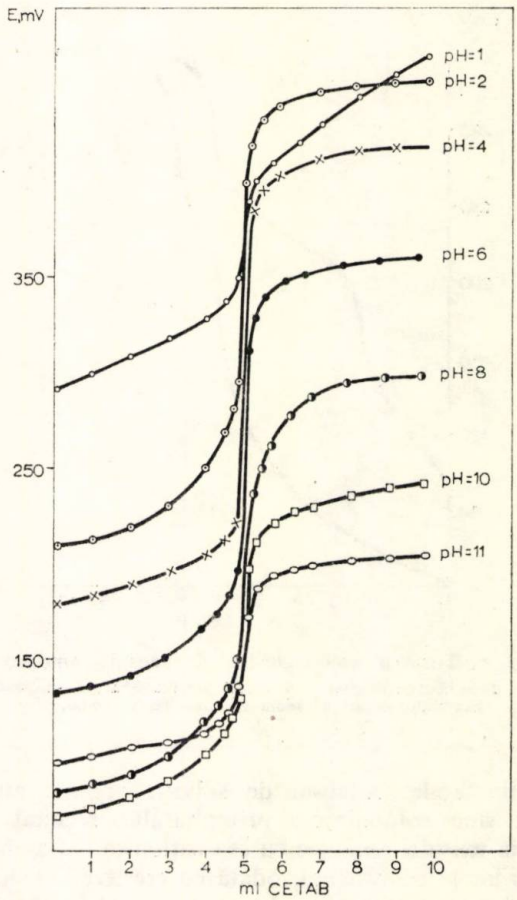


Fig. 4. Influenţa *p*H-ului la titrarea di-2-etilhexilsulfosuccinatului de sodiu.

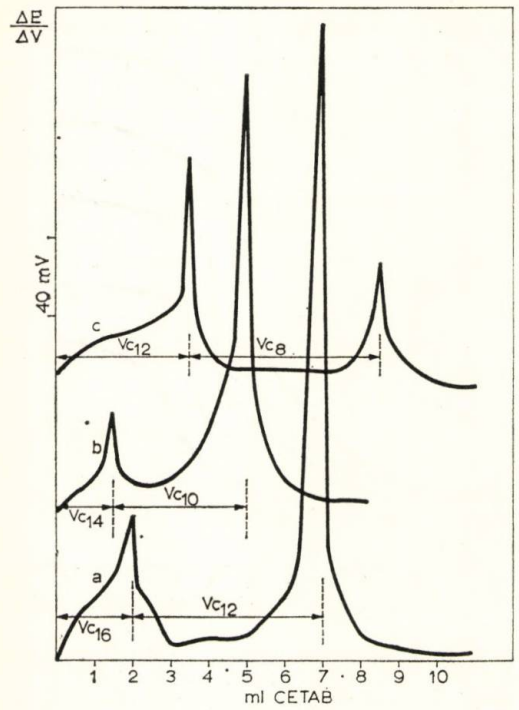


Fig. 5. Titrarea amestecurilor binare de alchilsulfaţi, cînd lungimea lanţului hidrocarbonat al componenţilor diferă cu 4 atomi de carbon.

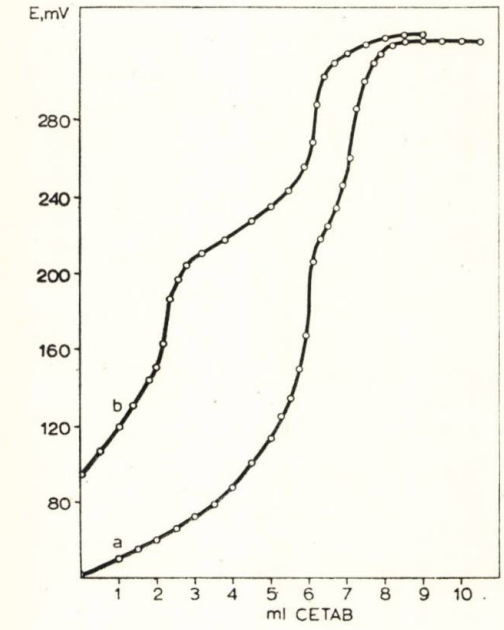


Fig. 6. Titrarea amestecurilor de tenside anionice: *a* — dodecilbenzensulfonat şi dodecilbenzendisulfonat; *b*—di-2-etilhexilsulfosuccinat de sodiu şi octilsulfat de sodiu.

soluţii stabile. Adaosul de solvent organic atrage după sine solubilizarea precipitatului, rezultat din reacţia tensidei anionice cu cea cationică. Micşorarea salturilor la echivalenţă, odată cu creşterea cantităţii de solvent organic în probă, este exemplificată grafic (fig. 3) la titrarea di-2-etilhexilsulfosuccinatului de sodiu. Concentraţiile maxime de alcool (40% pentru alcoolul etilic) la care titrarea se mai poate face, sînt în concordanţă cu cele găsite la titrarea în două faze. Alcoolii superiori micşorează şi mai accentuat saltul de potenţial la echivalenţă.

Răspunsul electrodului este influenţat de *p*H (fig. 4), însă acest fapt nu afectează titrarea dacă *p*H-ul probei şi al titrantului nu diferă semnificativ. Dependenţa titrării di-2-etilhexilsulfosuccinatului de sodiu de valoarea *p*H-ului (fig. 4) arată că electrodul poate fi utilizat într-un domeniu larg de *p*H (1—11) ca electrod indicator.

Titrarea surfactanţilor anionici în amestec. Prin testarea a numeroase substanţe active autorii au urmărit realizarea unui electrod a cărui lipsă de selectivitate să poată fi valorificată analitic la titrarea diferenţiată a surfactanţilor în amestec.

Introducînd electrodul într-un amestec de surfactanţi anionici în compoziţia substanţei active a membranei va apare, în urma extracţiei (echilibrul 1), surfactantul cel mai hidrofob. Prin adăugarea titrantului cationic tot surfactantul cel mai hidrofob va fi titrat primul. La echivalenţă în membrană va apare surfactantul cel mai hidrofob rămas în soluţie, fenomenul repetîndu-se pînă la titrarea tuturor componenţilor.

Atunci, cînd constantele de extracţie în membrană ale tensidelor din amestec sînt bine diferenţiate şi titrantul cationic este bine ales, fiecare schimbare chimică a membranei va fi însoţită de o variaţie a potenţialului, punîndu-se astfel în evidenţă punctele de echivalenţă succesive. Din figura 5 se constată că la titrarea amestecurilor de alchilsulfaţi, electrodul are o putere de revoluţie bună dacă surfactanţii sînt diferenţiaţi între ei prin 4 atomi de carbon. De asemenea doi componenţi, diferind între ei printr-o grupare acidă, pot fi titraţi diferenţiat în amestec (fig. 6). Electrodul este util şi la titrarea amestecurilor din serii omoloage diferite, în figura 6 fiind prezentată curba de titrare a amestecului de octilsulfat de sodiu şi di-2-etilhexilsulfosuccinat de sodiu.

În toate cazurile prezentate eroarea de analiză nu depăşeşte $\pm 0{,}6\%$, la determinarea fiecărui component din amestecurile binare, iar la estimarea globală a componenţilor eroarea este de maximum $\pm 0{,}3\%$.

Analiza surfactanţilor anionici conţinuţi în pesticide sau folosiţi la condiţionarea acestora

Analiza materiilor prime. Calitatea substanţelor tensioactive folosite la obţinerea concentratelor emulsionabile sau a pulberilor muiabile (emulgatori, dispersanţi, muianţi etc.) prezintă interes deosebit, controlul calităţii acestora fiind făcut atît de producător, cît şi de beneficiar.

Metodele de analiză utilizate sînt cuprinse în standarde [9, 11] sau norme interne de întreprindere [6—8, 10]. Uneori nu sînt disponibile metode chimice de analiză, produsele analizîndu-se numai fizic [6, 8, 10].

Metoda potenţiometrică este avantajoasă fiind aplicabilă în toate cazurile, obţinîndu-se informaţii suplimentare şi precizii superioare. Cîteva aplicaţii ale electrodului în acest domeniu sînt:

— Analiza dispersilului W. S. Produsul tehnic, praf galben-cafeniu, conţinînd sarea de sodiu a acidului dinaftalenmetan disulfonic, este utilizat ca dispersant

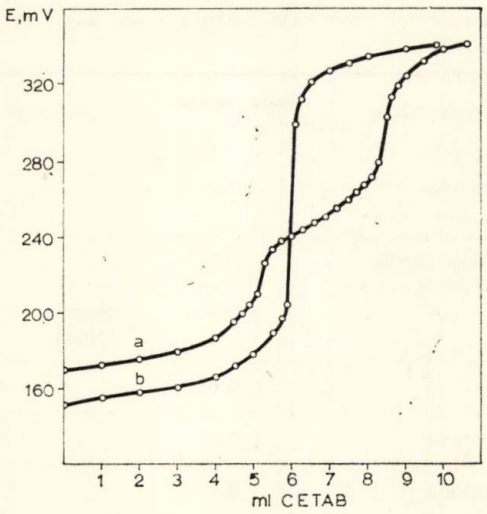


Fig. 7. Titrarea unor tenside anionice folosite la condiționarea industrială a pesticidelor:
a — dispersil W.S.; *b* — emulgator F_{46}.

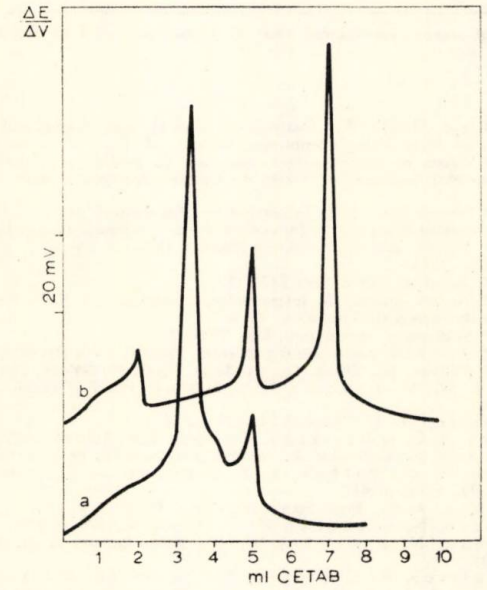


Fig. 8. Titrarea acvafilului (curba *a*) și a dispersilului W.S. în amestec cu dodecilbenzensulfonat de sodiu (curba *b*).

la obținerea pulberilor muiabile. Analiza produsului nu este standardizată, iar norma internă [8] prevede numai determinări fizice (aspect, culoare, solubilitate, substanță uscată etc.). Titrarea potențiometrică arată că în acest produs există doi componenți principali, bine evidențiați de curba de titrare (fig. 7). Cei doi componenți pot fi dozați chiar în amestec cu dodecilbenzen-sulfonat de sodiu (fig. 8). Rezultatele concordă cu determinările de masă echivalentă și sulf total. Eroarea determinării fiecărui component în parte este de maximum $\pm 0{,}3\%$.

— Analiza emulgatorilor F_{22}, F_{28}, F_{46}. Aceste produse, pe bază de dodecilbenzensulfonat de calciu (soluție butanolică) și substanță tensioactivă neionică, sînt folosite la obținerea concentratelor emulsionabile (Detox, Lindatox, Dibutox etc.). Norma internă prevede determinarea tensidei anionice numai la produsul F_{28} (titrare în două faze), celelalte fiind analizate numai fizic [10]. Curba obținută la titrarea potențiometrică a acestor produse (fig. 7) permite localizarea deosebit de precisă a punctului de echivalență (eroare maximă $\pm 0{,}1\%$).

— Analiza acvafilului. Metoda de analiză a dibutilnaftalensulfonatului de sodiu [9], folosit ca agent de udare la pulberile muiabile, conduce la determinarea sumei compușilor sulfonați din produsul tehnic. Titrarea potențiometrică arată că produsul nu este unitar, punînd în evidență doi componenți principali (fig. 8). Determinarea fiecărui component în parte se face cu o eroare de $\pm 0{,}4\%$.

Analiza substanțelor tensioactive anionice din pesticide. În lucrare au fost trecute în revistă dificultățile ce se pot întîlni la asemenea tipuri de analiză. Rezultatele prezentate în figura 9 sugerează avantajele aplicării metodelor potențiometrice în acest domeniu.

Titrarea emulgatorilor anionici în prezența substanțelor organice (compuși fitofarmaceutici colorați, emulgatori neionici, solvenți etc.), este posibilă în toate cazurile, deși efectul cumulat al acestora duce la micșorarea saltului la echivalență. Acest efect nu împiedică însă stabilirea punctului de echivalență la titrarea emulsiilor unor pesticide comerciale (fig. 9). Deoarece, cum s-a arătat, solvenții organici micșorează saltul la echivalență îndepărtarea acestuia prin evaporare (dacă este posibil) duce la salturi de potențial mai accentuate.

Acuratețea acestor determinări, evaluată prin analiza unor emulsii preparate în laborator, arată că eroarea de analiză nu depășește în general 1% (tabelul 2).

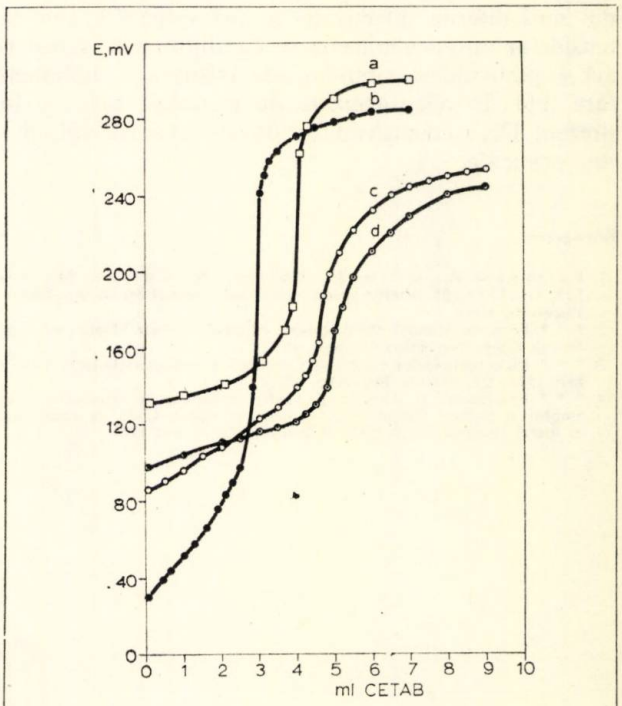


Fig. 9. Titrarea tensidelor anionice din pesticide condiționate industrial:
a — emulsie de „Dia-Fg-III"; *b* — emulsie „Lindatox"; *c* — emulsie „Dibutox"; *d* — emulsie „Gebutox".

Tabelul 2

PRECIZIA DETERMINĂRII TENSIDELOR ANIONICE ÎN AMESTEC CU SUBSTANȚELE FITOFARMACEUTICE (raport molar 1:50) ȘI SOLVENȚI ORGANICI

Nr. crt.	Tensidă 4×10^{-3} M*, ml	Tensida utilizată	Substanța fitofarmaceutică	Solvent organic	Eroare maximă, %	Observații
1	4—9	Dodecilbenzen-sulfonat de Na	Treflan	Acetonă	± 0,3	—
2	4—9	F_{28}	Dinoseb	Alcool metilic	± 0,3	—
3	3—5 3—5	Dispersil W.S. Acvafil	Sulf pulbere	—	± 0,5	valoarea globală
4	5—20	F_{46}	—	—	± 0,1	—
5	4—9	F_{46}	Lindan	Acetonă	± 0,3	—
6	4—9	F_{22}	D D T	Acetonă	± 0,3	—
7	4—9	F_{28}	Dia-Fg-III	Alcool metilic	± 0,3	—
8	4—9	Dispersil W.S.	Atrazin	—	± 0,4	ambii componenți

* La soluția de tensidă 4×10^{-3} M s-a adăugat substanța fitofarmaceutică solvită în 5 ml solvent organic, iar volumul final al probei s-a adus cu apă distilată la 35 ml.

Concluzii

Este realizat și caracterizat un electrod-indicator utilizabil la titrarea potențiometrică a unei game largi de tenside anionice. De asemenea este studiată influența *p*H-ului, a solvenților organici și a naturii surfactanților în titrările potențiometrice ale tensidelor anionice. Sînt titrate diferențiat amestecuri de tenside anionice din seria omoloagă a alchilsulfaților sau din serii diferite. Electrodul a fost aplicat la analiza tensidelor anionice utilizate la condiționarea industrială a pesticidelor, obținîndu-se informații suplimentare față de cele furnizate de metodele aplicate în prezent. De, asemenea au fost dozate tensidele anionice din pesticide.

Bibliografie

1. Petrașcu, R., Grou, E., Polizu, A., Baltac, M., Balif, G., Ilie, M. Analiza preparatelor fitofarmaceutice, Ed. Academiei, București, 1962.
2. * * * Pesticide Manual, third edition, editat de Hubert Martin, ed. The British Corp. Protection Council, 1972.
3. * * * Lista pesticidelor avizate de Comisia Interministerială la 31 decembrie 1974, Ed. MAIA, București, 1975.
4. * * * Emulgatori și dispersanți pentru obținerea de concentrate în emulsii și pulberi (insecticide, fungicide, erbicide). Ciclu de conferințe al firmei Hoechst din R.F.G., București, 19—20 mai 1964.
5. *** Cipac Handbook, Analysis of tehnical and formulated pesticides, ed. Raw, G.R., Cambridge, 1970.
6. * * * Caiete de sarcini pivind metodele de analiză a pesticidelor și substanțelor tensioactive avizate de Comisia Interministerială, MAIA, 1976.
7. * * * Normă internă de întreprindere „Emulgatori pentru insecticide din domeniul fitosanitar", Întreprinderea de detergenți Timișoara, 1974.
8. * * * Normă internă de întreprindere „Dispersil W.S.", Centrala IMCCL, 1973.
9. * * * Agent de udare. Stas 3476/73.
10. * * * Normă internă de întreprindere „Emulgatorul F_{28}", Întreprinderea de detergenți Timișoara, 1974.
11. * * * Sulforicinat de amoniu. Stas 7929/67.
12. * * * Analytical methodes for pesticides, Plant Growth Regulators, and Food Aditives, ed. Zweig, G., Academic Press, New-York, 1967.
13. Reid, W. W., Logman, G. și Heinerth, E., Tenside 4, 1967, p. 292.
14. Logman, G. F., Talanta **22**, 1975, p. 621.
15. Gavach, C. și Bertrand, C., Anal. Chim. Acta **55**, 1971, p. 385.
16. Gavach, C. și Seta, P., Anal. Chim. Acta **50**, 1970, p. 407.
17. Fogg, A. G., Pathan, A. S. și Burns, D. T., Anal. Chim. Acta **70**, 1974, p. 417.
18. Pathan, A. S., Proc. Soc. Anal. Chem. **11**, 1974, p. 143.
19. Ciocan, N. și Anghel, D. F., Tenside **4**, 1976, p. 186.
20. Ciocan, N. și Anghel, D. F., Anal. Letters, **9**, nr. 8, 1976, p. 705.
21. Baiulescu, E. și Ciocan, N., Talanta, **24**, 1977, p. 37.
22. Ablov, A. V., și Sicev, A., Zhur. Neorg. Khim. **4**, 1959. p. 2485.
23. Ablov, A. V. și Gîrsova, H. M., Zhur. Neorg. Khim. **5**, 1960, p. 852.
24. Truică, O. Lucrare de diplomă, Fac. Chimie București, 1973.
25. Nakahara, A. și Tschuchida, R., Bull. Chem. Soc. Japan **28**, 1955, p. 473.
26. Fujinaga, T., Okazaki, S. și Freiser, H., Anal Chem. **46**, 1974, p. 1842.
27. Anghel, D. F. și Ciocan, N., Colloid Polym. Sci. **254**, 1976, p. 114.
28. Kling, W. și Lange, H., „Proceedings of the 2nd international congr. surface. activity" 1, 1957, p. 295.
29. Levins, J. R., Anal. Chem. **44**, 1972, p. 1544.

scurte comunicări

OCTAVIAN IORDACHE

Distribuţia spaţială a particulelor unei dispersii

Repartizarea particulelor unei dispersii în volumul pe care îl au la dispoziţie este neuniformă. Cunoaşterea distribuţiei spaţiale a particulelor dispersate are importanţă, deoarece permite calculul concentraţiilor locale de particule şi al mărimilor dinamicii sistemelor disperse care depind de concentraţie şi explică unele fenomene de aglomerare sau grupare a particulelor.

Dintre numeroasele lucrări consacrate problemei abordate în această lucrare se pot cita cele ale lui S m i t h [1], care studiază prin fotografiere particulele unei suspensii fluidizate şi obţine o distribuţie spaţială pe care o compară cu cea binomială, ale lui L e e k ş.a. [2], care studiază distribuţia particulelor într-un sistem bifazic cu o tehnică spectrofotometrică şi compară rezultatele obţinute cu distribuţia β, ale lui G o t o h [3], care utilizează o distribuţie geometrică pentru a explica tendinţa de aglomerare a particulelor unei dispersii etc.

În această lucrare se porneşte de la mecanismul fizic al intrării particulelor în volumul supus observaţiei experimentale. Se ajunge la un proces stochastic de tip Poisson [4] şi se compară rezultatul obţinut cu experienţele datorate lui S m i t h [1].

Modelul matematic. Fie $Z(t)$ variabila aleatoare care dă numărul de particule din volumul supus observaţiei şi $u_n(t)$, probabilitatea ca această variabilă să aibă valoarea n la momentul t, adică:

$$u_n(t) = \text{Prob}\ \{Z(t) = n\} \quad n = 0,1,2,\ldots \tag{1}$$

Dacă se presupune că [4], în intervalul de timp $(t,\ t + \Delta t)$ numărul n de particule din volumul observat se schimbă cu o unitate cu probabilitatea $d_1 \Delta t$, că schimbarea lui n cu mai mult de o unitate are probabilitatea nulă, şi că numărul n rămîne neschimbat cu probabilitatea $1 - d_1 \Delta t$, rezultă că:

$$u_n(t + \Delta t) = (1 - d_1 \Delta t)\, u_n(t) + d_1 \Delta t u_{n-1}(t) \tag{2}$$

adică, probabilitatea ca în volum să se găsească n particule la momentul $t + \Delta t$ este egală cu probabilitatea ca la timpul t să se găsească n particule şi nici o schimbare să nu se producă în intervalul de timp $t,\ t + \Delta t$, la care se adună probabilitatea ca la timpul t să se afle în volum $n - 1$ particule şi în intervalul $t,\ t + \Delta t$ o nouă particulă să apară în volumul observat.

Din (2) se obţine:

$$\frac{u_n(t + \Delta t) - u_n(t)}{\Delta t} = -d_1 u_n(t) + d_1 u_{n-1}(t) \tag{3}$$

Deci:

$$\frac{\mathrm{d}u_n(t)}{\mathrm{d}t} = -d_1 u_n(t) + d_1 u_{n-1}(t) \qquad n = 1,2,3\ldots. \tag{4}$$

Pentru $n = 0$, deoarece nu poate exista un număr negativ de particule (4), se scrie:

$$\frac{\mathrm{d}u_o(t)}{\mathrm{d}t} = -d_1 u_o(t) \tag{5}$$

Condiţia iniţială pentru rezolvarea sistemului (4) este:

$$u_n(0) = \begin{cases} 1 & n = 0 \\ 0 & n = 1,2,3,\ldots. \end{cases} \tag{6}$$

şi exprimă faptul că la momentul iniţial în volumul observat nu se găseşte nici o particulă.

Din (5) şi (6) rezultă că:

$$u_o(t) = \exp(-d_1 t) \tag{7}$$

Deoarece pentru $n = 1$ ecuaţia (4) devine:

$$\frac{\mathrm{d}u_1(t)}{\mathrm{d}t} = -d_1 u_1(t) + d_1 u_o(t) \tag{8}$$

rezultă:

$$u_1(t) = d_1 t \exp(-d_1 t) \tag{9}$$

Din (4) rezultă relaţia de recurenţă [5]

$$u_n(t) = \exp(-d_1 t) \times \times \left\{ d_1 t \int_0^t u_{n-1}(\tau) \exp d_1 \tau d\tau + C_n \right\} \tag{10}$$

Cu condiţia iniţială (6) rezultă $C_n = 0$ pentru $n = 1,2\ldots$

Din (7), (9) şi (10) se obţine prin inducţie completă distribuţia Poisson:

$$u_n(t) = \frac{(d_1 t)^n \exp(-d_1 t)}{n!} \tag{11}$$

Valoarea medie a numărului de particule se află cu relaţia [4]

$$m(t) = \sum_{n=0}^{\infty} n u_n(t) = d_1 t \tag{12}$$

De aici rezultă că:

$$u_n = \frac{m^n \exp(-m)}{n!} \tag{13}$$

unde:

m este numărul mediu de particule dintr-o celulă;

n — numărul de celule ce conţin n particule.

Dacă numărul total de celule de 1 cm³ cuprinse în volumul observat este N_0, atunci numărul de celule care conţin n particule este dat de produsul $N_0 u_n$.

Compararea teoriei cu experienţa. S m i t h [1] a făcut observaţii asupra unui număr total de celule de 1 cm³, $N_0 = 2\,048$, care conţineau 1 536 sfere cu diametrul de 4 mm aflate într-un strat fluidizat cu lichid siliconic. Valoarea medie a numărului de sfere dintr-o celulă de 1 cm³ a fost $m = 0,75$.

Tabelul 1

DISTRIBUŢIA PARTICULELOR ÎN CELULE DE 1 cm³

Numărul de sfere din celulă, n	Numărul de celule	
	măsurat [1]	calculat $N_0 \frac{m^n \exp(-m)}{n!}$
0	925	968
1	787	726
2	271	274
3	57	68
4 etc.	8	12

Tabelul 2

TESTUL LUI KOLMOGOROV

Numărul particulelor	0	1	2	3	4
Frecvența	0,452	0,385	0,131	0,028	0,004
Probabilitatea	0,472	0,356	0,133	0,033	0,006
$F_{2048}(x_i)$	0,452	0,837	0,968	0,996	1,000
$F(x_i)$	0,472	0,828	0,961	0,994	1,000
$F_{2048}(x_i) - F(x_i)$	0,020	0,007	0,007	0,002	0,000

În tabelul 1 sînt comparate rezultatele experienței lui Smith cu cele calculate pe baza teoriei dezvoltate în lucrare.

Concluzii

Concordanța între teorie și experiență este satisfăcătoare. Se verifică astfel ipoteza că distribuția particulelor în mediul de dispersie este aleatoare. Caracterul aleator al distribuției spațiale a particulelor duce la variații de concentrație în sistemul dispers, fapt de care se ține seama la proiectarea utilajelor de separare și a reactoarelor eterogene [6].

În tabelul 2 sînt trecute calculele necesare aplicării testului lui Kolmogorov [7] de verificare a ipotezei că distribuția particulelor este Poisson.

Pentru un nivel de semnificație $\alpha = 0{,}01$ la un volum de selecție $N_0 = 2048$ se obține $\lambda = 1{,}63$, deci $\frac{\lambda}{\sqrt{N_0}} = 0{,}036$, o valoare mai mare decît diferența maximă dintre funcția empirică de distribuție $F_{2048}(x_i)$ și cea calculată $F(x_i)$. Așadar, ipoteza potrivit căreia distribuția particulelor este Poisson este corectă.

Bibliografie

1. Smith, T. N. J. Fluid Mech. **32**, part 1, 1963, p. 203.
2. Leek, L. M., Deshpande, P., Couper, J. R. Ind. Eng. Chem. Fundam. 8, 1969, p. 540.
3. Gotoh, K. Ind. Eng. Chem. Fundam. 10 1971, p. 2.
4. Bharucha-Reid, A. T. Elements of the Theory of Markov Processes and Their Applications. Mc Graw Hill, N. Y., 1960.
5. Rogai, E. Exerciții și probleme, Ed. tehnică, București, 1965.
6. Iordache, O., Zaharia, A. Rev. de Chimie **12**, 1975, p. 1014.
7. Craiu, V. Verificarea ipotezelor statistice, Ed. didactică și pedagogică, București, 1972.

RODICA VÎLCU ȘI BENONE COMAN

Determinarea capacității calorice a 1, 2, 4-trimetil-5-izopropilbenzenului în fază de vapori

Interesul față de 1,2,4-trimetil-5-izopropilbenzen în fază de vapori a impus cunoașterea valorilor capacității calorice (C_p), mărime ce prezintă o deosebită importanță pentru proiectarea unor instalații din industria chimică și pentru evaluarea unor funcții termodinamice necesare calculelor de proiectare.

Formula structurală a 1,2,4 – TMIPB (fig. 1) relevă forma aromatică în care se disting legăturile C–C, C = C, C–H și grupele CH_2, legături ce suferă unele modificări prin absorbția de căldură, fenomen ce contribuie la instabilitatea moleculei, inclusiv la modificarea unor parametri termodinamici.

Partea experimentală

Datorită punctului normal de fierbere ridicat, 494,6 K, capacitatea calorică molară a substanței TMIPB în fază de vapori, a fost determinată prin metoda calorimetrică, folosindu-se o instalație calorimetrică de curgere, descrisă într-o lucrare anterioară [1].

Pentru obținerea unor rezultate experimentale cît mai exacte, s-au luat unele măsuri ce constau în conectarea la baia de termostatare a unei surse suplimentare de căldură, cu o rezistență electrică de 75 Ω și o putere de 1 200 W, iar pentru menținerea unei temperaturi de termostatare constante, de ± 0,01 K, timp de 20–25 min, cît și pentru a se elimina fenomenul de degradare a agentului de termostatare, s-a pompat în mantaua calorimetrului ulei de silicon, în locul uleiului de parafină, care la temperatura de 150–200°C se descompune.

Temperatura vaporilor din interiorul calorimetrului a fost controlată cu ajutorul unui termoregulator cu termorezistență de platină [2], care permite măsurarea și reglarea temperaturii cu o precizie de ± 0,01 K pe intervalul de temperatură 373–500 K, cu o eroare de ± 0,05%.

Presiunea vaporilor la intrarea în celula calorimetrică a fost controlată cu un manometru cu traductor capacitiv [3], cu posibilitatea de a măsura presiunea pînă la 120 torri, peste presiunea atmosferică cu o precizie de ± 0,01 torri.

Debitul a fost obținut prin măsurarea cantității de condens cu o precizie de ± 0,0001 g.

Rezultate și discuții

Rezultatele măsurătorilor pentru diferite temperaturi sînt prezentate în tabelul 1. Pentru fiecare temperatură s-au efectuat un număr de 3–5 determinări, valorile C_p trecute în tabel reprezentînd media acestora cu o eroare de ± 0,6%.

Formalizarea datelor experimentale s-a realizat prin metoda Gauss, propunîndu-se o ecuație polinominală de forma:

$$C_p = a + bT + cT^2$$

în care valorile constantelor a,b, și c au fost calculate prin metoda celor mai mici pătrate.

Comparînd valorile experimentale cu cele calculate statistic, în ipoteza comportării ideale a vaporilor, rezultă pentru substanța respectivă, abaterea de la idealitate în raport cu valorile $C_{p\text{exp}}$.

În figura 1 este prezentată diagrama variației capacității calorice cu temperatura pentru substanța studiată. Se observă că la temperatura de 510 K se înregistrează abaterea maximă a valorii Cp experimentale față de valoarea calculată. Curba (1) redă cazul real, iar curba (2) reflectă datele calculate în ipoteza comportării ideale a vaporilor, fără alterarea structurii substanței considerate.

Tabelul 1

VALOARILE CAPACITĂŢILOR CALORICE MOLARE ALE TMIPB

T, K.	C_p experimental $J.mol^{-1}$ grd^{-1}	C_p, calculat $J.mol^{-1}$, grd^{-1}	$C_{pexp}-C_{pcalc}$ $J.mol^{-1}$ grd^{-1}
497	321,50 ± 0,5%	318,34	3,16
500	324,20 ± 0,4%	320,03	4,17
510	334,30 ± 0,8%	325,61	8,69
520	337,25 ± 0,8%	331,10	6,15
530	341,80 ± 0,6%	336,51	5,29
540	346,00 ± 0,6%	341,84	4,16

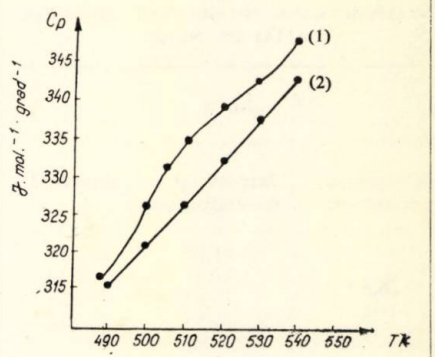


Fig. 1. Variaţia Cp cu temperatura

Bibliografie

1. Vîlcu, R. şi Coman, B. Rev. Roumaine de Chimie **18**, nr. 8, 1973, p. 1301.
2. Vîlcu, R. şi Coman, B. Rev. Chim. **25**, nr. 1, 1974, p. 1.
3. Vîlcu, R. şi Coman, B. Rev. Chim. **26**, nr. 2, 1975, p. 129.
4. Bennewitz, K. şi Rossner, W. J. physik. Chem., **39**, B, 1938, p. 126.
5. Dobratz, C. J. Ind. Eng. Chem. **33**, 1941, p. 759.
6. * * * Landolt-Börnştein, Physikalisch-Chemische Tabellen, II, 1936, p. 1252.

CONSTANTIN PĂTROESCU şi MARIA DUICAN

Metoda microcromatografică pentru determinarea semicantitativă a Ni din aliaje

Reactivul propus de Ciugaev (dimetilglioxima) este recunoscut ca fiind cel mai indicat în determinarea nichelului prin metode gravimetrice şi colorimetrice [1—4].

În prezenta lucrare autorii propun o metodă semicantitativă de determinare a nichelului din aliaje prin cromatografie pe coloană, folosind reactivul amintit.

Principiul metodei

Coloane din sticlă umplute cu un amestec de silicagel şi dimetilglioximă se imersează în soluţiile probelor care conţin nichel. În urma migrării ascendente, nichelul reacţionează cu reactivul rezultînd strate colorate în roşu pe coloană. Dimensiunea acestor strate este proporţională cu concentraţia soluţiilor în metalul respectiv.

Pregătirea coloanelor

Se aleg tuburi de sticlă cu lungimea de 25 cm diametrul de 0,2 cm şi se astupă la unul din capete cu hîrtie de filtru pe o porţiune de 0,5 cm. Se iau 20 g de silicagel şi se amestecă bine cu 10 cm^3 soluţie de dimetilglioximă 1% în alcool etilic. Amestecul se transferă pe o sticlă

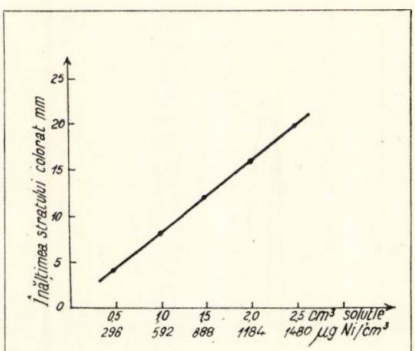


Fig. 1. Graficul de etalonare

de ceas şi se evaporă la etuvă timp de două ore. După răcire se mojarează fin. Se umple fiecare coloană cu aproximativ 0,3 g amestec solid, presînd cu un fir de oţel, astfel încît, coloana să fie umplută pe o porţiune de 10 cm.

Trasarea graficului de etalonare

În eprubete de 12 cm lungime şi 1 cm grosime se transferă între 0,5 şi 2,5 cm^3 soluţie neutră de nichel cu concentraţia 0,296 g Ni/100 cm^3. Se diluează soluţiile pînă la un volum total de 5 cm^3 şi în acestea se imersează coloanele pregătite aşa cum s-a arătat anterior.

Se aşteaptă 1—2 ore pînă cînd lichidul a migrat pe toată înălţimea materialului din capilare şi apoi se măsoară înălţimea stratelor colorate în roşu. Rezultatele se prezintă în figura 1. Trebuie avut grijă ca materialul pentru umplerea coloanelor să fie bine omogenizat, să aibă aceeaşi densitate în coloană şi coloanele să aibă capilaritatea uniformă pe toată lungimea lor. De asemenea, hîrtia de filtru cu care se astupă capilarele la partea inferioară trebuie să fie de aceeaşi dimensiune şi compactitate pentru ca migrarea ascendentă a soluţiilor să fie cît mai uniformă.

Din cercetările autorilor s-a ajuns la concluzia că pH-ul soluţiilor are o importanţă deosebită în respectarea legii de proporţionalitate prezentată în figura 1. Astfel, lucrînd cu soluţii acide nu se obţin porţiuni colorate în coloane datorită solubilizării complexului dintre nichel şi dimetilglioximă. În schimb, în soluţii alcaline precipită nichelul şi celelalte elemente străine sub formă de hidroxizi.

Deci este necesar să se lucreze cu soluţii neutre sau slab acide (pH = 6—7).

Tabelul 1

DETERMINAREA NICHELULUI DINTR-UN ALIAJ DE Ni—Cr

Ni, %		
determinat gravimetric	determinat cromatografic	diferență
78,89	81,05	+ 2,16
	77,57	− 1,32
	75,62	− 3,27
	76,55	− 2,34
Media determinărilor	Eroarea 77,69 medie-	1,20

Pregătirea soluției de aliaj

Se cîntăresc la balanța analitică între 0,1—0,5 g aliaj de nichel și se introduc într-un pahar Berzelius. Se atacă cu 9 cm³ soluție concentrată de HCl în amestec cu 3 cm³ soluție concentrată de HNO_3. Paharul cu probă se trece pe baie de nisip și se evaporă soluția pînă aproape de sec. Se adaugă 2 cm³ soluție concentrată de H_2SO_4 și se încălzește pînă la apariția vaporilor denși de oxizi de sulf. După răcire se reia proba cu apă distilată și se transferă într-un balon cotat de 100 cm³.

Soluția se neutralizează cu amoniac și se completează cu apă distilată pînă la semn. După omogenizare cîțiva mililitri din soluție se transferă într-o eprubetă cu lungimea de 12 cm și diametrul de 1 cm și se completează pînă la 5 cm³ cu apă distilată. Se introduce coloana capilară pregătită în prealabil și după 2 ore se măsoară înălțimea stratului colorat. În continuare se compară cu graficul de etalonare.

Pentru a avea posibilitatea de a compara rezultatele, din soluția aliajului se efectuează și o dozare gravimetrică a nichelului. În acest scop, din balonul cotat de 100 cm³ se transferă 5,10 cm³ într-un pahar Berzelius. Se diluează cu apă distilată, se adaugă 0,5 g tartrat dublu de sodiu și potasiu pentru a complexa elementele străine (fier, crom, aluminiu, etc.). Paharul cu soluție se aduce la 70—80°C, se adaugă 10—15 cm³ soluție alcoolică 1% de dimetilglioximă și se alcalinizează slab cu amoniac.

Precipitatul format se filtrează la trompă printr-un creuzet cu masă filtrantă de sticlă, se usucă la etuvă la 105°C timp de o oră și se cîntărește.

În tabelul 1 se arată comparativ rezultatele obținute la analiza cromatografică și gravimetrică a nichelului dintr-un aliaj de Cr—Ni.

Din tabelul 1 se constată că nichelul se poate determina semicantitativ din aliaje printr-o metodă microcromatografică, utilizînd amestecul silicagel-dimetilglioximă.

Bibliografie

1. Salesin, E. D., Gordon, L. Talanta 5, 1960, p. 81.
2. Salesin, E. D., Abrahmson, E. W., Gordon, L. Talanta 9, 1962, p. 699.
3. Gordon, L., Ellfons, P. R., Wood, F., Hileman, C. E., Talanta 13, 1966, p. 551.
4. Jones, J. L., Howich, L. C., Talanta 11, 1964, p. 757.

GRIGORE POPA și NINA DUMITRESCU

Studiul spectrofotometric al sistemelor ternare Me^{2+} — 1,10-fenantrolină—floxină. II. ($Me^{2+} = Zn^{2+}$, Co^{2+}, Ni^{2+})

În această lucrare se studiază spectrofotometric complecșii ternari MeLL′, unde $Me^{2+} = Zn^{2+}$, Co^{2+}, Ni^{2+}, L = 1,10—fenantrolina și L′ = floxina (sarea de sodiu a acidului tetrabrom diclorfluoresceina). Studiul s-a realizat avînd în vedere capacitatea acestor ioni de a interacționa cu cei doi liganzi, formînd complecși ternari intens colorați. În literatura de specialitate se cunosc diferite sisteme ternare aplicate la determinarea spectrofotometrică a ionilor Zn^{2+}, Co^{2+} și Ni^{2+} [1,2,3].

Complecșii ternari ai celor trei ioni, studiați în sistemul Me^{2+} — 1,10—fenantrolină-floxină, se pot extrage în cloroform, dar pentru că valorile absorbțiilor în mediu cloroformic, diferă foarte puțin față de cele din mediu apos, autorii au studiat aceste sisteme numai în mediu apos.

Partea experimentală

Determinările spectrofotometrice au fost făcute la un spectrofotometru Specord UV vis — Carl Zeiss-Jena și la un spectrofotometru Speckol — Carl Zeiss-Jena, iar măsurătorile de *p*H s-au efectuat la un *p*H-metru MV-11S Clamann & Grahnert.

Nota I a apărut în Rev. Chim. 28, nr. 4, 1977.

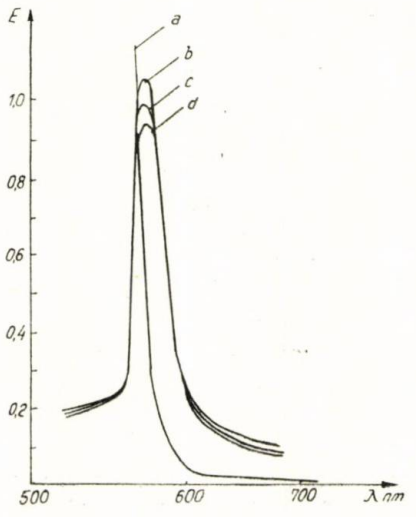


Fig. 1. Spectrele de absorbție pentru sistemele:

a — reactiv (floxină și fenantrolină) față de apă; *b* — Zn^{2+}-1,10 fenantrolină-floxină; *c*—Co^{2+}-1,10 fenantrolină-floxină; *d*—Ni^{2+} — 1,10 fenantrolină-floxină; $C_{floxină} = 2 \cdot 10^{-4}$ M; $C_{fen.} = 2 \cdot 10^{-4}$ M; $C_{Zn\,(II)} = 2 \cdot 10^{-5}$ M; $C_{Co\,(II)} = 2 \cdot 10^{-5}$ M; $C_{Ni\,(II)} = 2 \cdot 10^{-5}$ M.

La determinări s-a folosit:

— soluție-reactiv floxină de concentrație $10^{-3} - 10^{-4}$M;

— soluție 1,10—fenantrolină de concentrație $10^{-3} - 10^{-4}$M;

— soluție titrată de $ZnSO_4$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ și $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$;

— soluții-tampon acid acetic — acetat de sodiu, borax + HCl și Na_2HPO_4 de diferite *p*H-uri.

Toți reactivii au fost de puritate analitică.

Studiul variației absorbției optice în funcție de lungimea de undă

În figura 1 sînt reprezentate spectrele de absorbție ale complecșilor ternari de zinc (curba *b*), de cobalt (curba *c*) și de nichel (curba *d*). Pentru obținerea acestor spectre, în baloane cotate de 25 cm³ se adaugă cîte 0,5 cm³ din soluția fiecărui ion metalic de concentrație 10^{-3}M, 5 cm³ 1,10— fenantrolină 10^{-3}M, 5 cm³ floxină 10^{-3}M și 2 cm³ Na_2HPO_4 20%. Baloanele se aduc la semn cu apă distilată. Spectrul de absorbție al probei martor este reprezentat în figura 1 (curba *a*). Această probă se prepară în mod analog dar fără ion metalic.

Din figura 1 se observă că complecșii ternari formați au același maxim de absorbție, la lungimea de undă de 570 nm.

Influența pH-ului

Studiind influența *p*H-ului asupra absorbției optice s-a constatat că în toate cele trei sisteme, *p*H-ul optim de lucru este cuprins în intervalul 5—9 unități de *p*H. În acest interval absorbția optică rămîne aproximativ constantă.

Determinările s-au făcut la $\lambda = 575$ nm. În determinările ulterioare s-a folosit un tampon de Na_2HPO_4 de concentrație 20%. 2 cm³ din acest tampon la balon de 25 cm³ dau un *p*H = 9.

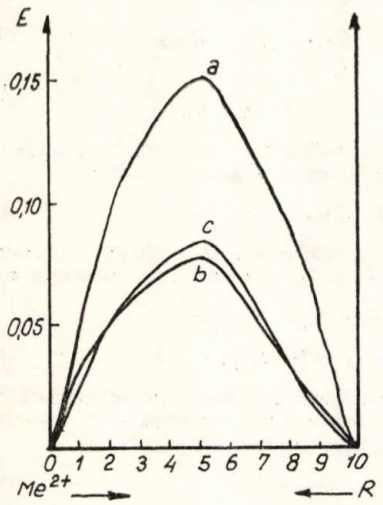


Fig. 2. Curbele Job pentru determinarea raportului de combinare Me^{2+}: floxină:

a — Zn(II)—1,10-fenantrolină-floxină; *b* — Co (II)—1,10-fenantrolină-floxină; *c*—Ni (II)-1,10 fenantrolină-floxină; $C_{Me\ (II)} = 10^{-4}$ M; $C_{floxină} = 10^{-4}$ $C_{fen.} = 10^{-3}$M;

Studiul variației absorbției optice cu concentrația ionilor metalici

Pentru verificarea legii Boguer-Lambert-Beer s-a lucrat la $\lambda = 570$ nm și *p*H = 9. Pentru determinări s-au folosit cantități variabile de ioni metalici de concentrație 10^{-4}M.

S-au adăugat apoi cîte 5 cm³ fenantrolină 10^{-3}M, 2 cm³ tampon Na_2HPO_4 20% și 5 cm³ floxină 10^{-3}M. Baloanele de 25 cm³ se aduc la semn cu apă distilată. Valorile absorbțiilor se citesc față de soluțiimartor preparate în mod analog, dar fără ion metalic.

În sistemul Zn(II)—1,10-fenantrolină-floxină, absorbția este direct proporțională cu concentrația ionului în intervalul de 3,27—40 μg Zn/25 cm³. Valoarea coeficientului molar de absorbție ε_M^{570} este de 41 500 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

În sistemul Co(II)—1,10-fenantrolină-floxină, absorbția este proporțională cu concentrația ionului, în domeniul 2,94—35,34 μg Co/25 cm³. Valoarea coeficientului molar de absorbție ε_M^{570} este de 40.500 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

În sistemul Ni(II)—1,10-fenantrolină-floxină, legea Bouguer-Lambert-Beer este respectată în domeniul de concentrație 2,93—35,22 μg Ni/25 cm³. Coeficientul molar de absorbție are valoarea ε_M^{570} = 40000 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

După cum se vede din rezultatele obținute, coeficienții molari de absorbție ai complecșilor ternari ai Zn(II), Co(II) și Ni(II), au valori apropiate pentru cele trei sisteme și corespund unor metode de determinare a acestor elemente cu sensibilități foarte bune.

Studiul compoziției complecșilor formați

Compoziția complecșilor formați a fost determinată cu ajutorul metodei seriilor izomolare a lui Job, menținînd constant și în exces unul dintre componenți.

Rezultatele măsurătorilor pentru soluții izomolare de ioni metalici Me(II) (unde Me(II) = Zn(II), Co(II), Ni(II) și floxină de concentrații 10^{-4}M și o soluție de 1,10-fenantrolină cu concentrația de 10^{-3}M, sînt reprezentate în figura 2 (curbele *a*, *b*, *c*).

În figura 3 sînt reprezentate rezultatele măsurătorilor pentru soluții izomolare de ioni metalici și 1,10-fenantrolină de concentrații 10^{-4}M și o soluție de floxină de concentrație 10^{-3}M (curbele *a*,*b*,*c*). Din aceste figuri se observă că raportul de combinare Me:R = 1:1 și Me: fenantrolină = 1:2.

În toate cele 3 sisteme ternare se formează compuși ion asociați de forma: $[Me^{2+}(fenantrolină)_2]^{2+}$ $[floxină]^{2-}$.

În concluzie lucrarea prezintă studiul spectrofotometric al sistemelor ternare

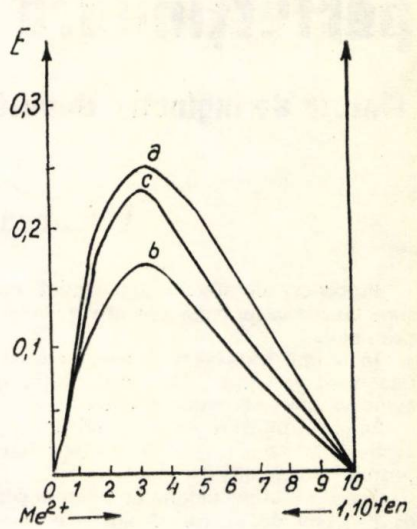


Fig. 3. Curbele Job pentru determinarea raportului de combinare Me^{2+}: fenantrolină:

a — Zn(II)-1,10 fenantrolină-floxină; *b* — Co(II)-1,10 fenantrolină-floxină; *c* — Ni(II)-1,10 fenantrolină-floxină; $C_{Me\ (II)} = 10^{-4}$ M; $C_{floxină} = 10^{-3}$ M; $C_{fen.} = 10$ M^{-4} M;

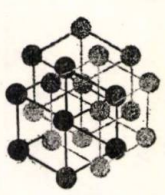
Me(II)-1,10 fenantrolină-floxină (Me(II) = Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}) în mediu apos. Condițiile optime de formare ale acestor complecși sînt *p*H=5—9 și exces de reactivi.

Coeficienții molari de absorbție au valorile pentru complexul cu Zn^{2+} — 41 500, pentru cel cu Co^{2+} — 40 500 și respectiv 40 000 pentru cel cu Ni^{2+}, corespunzînd unor metode de determinare ale acestor elemente cu sensibilități foarte bune.

Complecșii formați au structură de ion-asociat și pot fi extrași din mediu apos în cloroform.

Bibliografie

1. Bailey, B. W., Dagnall, R. M., West, T. S., Talanta, **13**, 1966, p. 753.
2. Gorenshtein, L. I., Tananaiko, M.M. Bilenko, N.S., C. A., **80**, 1974, 90796t.
3. Tananaiko, M. M., Bilenko, N. S., C. A., **78**, 1973, 79325b.



Uscarea pneumatică a solidelor granulare

Procedeul de uscare pneumatică este caracterizat prin simultaneitatea a două operații unitare: uscare și transport pneumatic.

În timpul transportului pneumatic se realizează o suprafață mare de contact între material și agentul de transport, avînd ca efect secundar uscarea.

În cazul utilizării aerului cald sau a gazelor de ardere ca agent de transport, uscarea devine efectul principal al transportului pneumatic.

Transportul pneumatic nu poate fi considerat independent de procesul de uscare, deoarece o serie de fenomene, ca: introducerea pe parcurs a unei cantități importante de vapori de apă, scăderea capacității de transport a gazului prin răcirea lui, decalajul dintre viteza gazului și a particulei de material, care scade pe măsură ce umiditatea se evaporă din material, și modificarea granulometriei materialului supus uscării modifică condițiile hidrodinamice ale sistemului.

Uscarea pneumatică are următoarele avantaje:

— timp de contact foarte scurt și curgere în echicurent, ceea ce permite uscarea în bune condiții a materialelor termic sensibile;

— uscarea poate fi reglată ușor;

— are puține utilaje în mișcare;

— necesită o suprafață mică de montaj și poate funcționa în aer liber;

— cost redus față de alte tipuri de uscări.

Uscarea pneumatică este indicată pentru materiale granulare ce curg liber, nelipicioase, sensibile la temperaturi ridicate sau medii.

Pentru paste și materiale foarte umede, dispersarea în curentul fazei gazoase se realizează cu ajutorul dezintegratoarelor.

I. Procedeu de calcul

Proiectarea tehnologică a uscătoarelor pneumatice se caracterizează prin corelarea datelor cineticii de uscare, specifice materialului supus uscării, cu datele de transport pneumatic, specifice agentului de uscare sau/și de transport utilizat, adică cu datele de hidrodinamică a sistemului eterogen solid-gaz.

1. *Bilanț de materiale*

Cantitatea de umiditate, W, îndepărtată în procesul de uscare în unitatea de timp, la micșorarea umidității materialului de la umiditatea inițială (raportată la materialul umed inițial) pînă la cea finală (raportată la materialul uscat final), se calculează cu relația [1]:

$$W = G_1 \frac{u_1 - u_2}{100 - u_2}, \quad \text{kg/s} \tag{1}$$

Debitul de material anhidru se calculează cu:

$$G = G_1 \frac{100 - u_1}{100}, \quad \text{kg/s} \tag{2}$$

Debitul masic de gaze, L, trebuie să asigure transportul celor mai mari particule solide și, simultan, să aducă în sistem cantitatea de căldură necesară procesului de uscare.

Din experiența de proiectare tehnologică a uscătoarelor pneumatice rezultă că raportul, μ, dintre debitele masice de material umed și de gaz uscat:

$$\mu = \frac{G_1}{L(1 + x_1)} = \frac{G_1}{L_1} \tag{3}$$

numit și coeficient de amestec, ia valori uzuale între 0,1 și 1, uneori ajungînd pînă la 3 [4].

2. *Bilanț caloric*

Debitul de căldură necesar realizării uscării materialului este dat de bilanțul termic al uscătorului:

$$Q = Q_m + Q_a + Q_{u,1} + Q_e + Q_{u,2} + Q_p, \text{ W} \tag{4}$$

în care:

$$-Q_m = G \cdot c_m(\theta_2 - \theta_1) \tag{5}$$

căldura sensibilă pentru încălzirea materialului anhidru de la temperatura de intrare la cea de ieșire din uscător;

$$-Q_a = G_a \cdot c_a(\theta_2 - \theta_1) \tag{6}$$

căldura sensibilă pentru încălzirea apei reziduale (din materialul uscat G_2) de la θ_1 la θ_2, în care G_a se calculează cu:

$$G_a = G_1 - W - G \tag{7}$$

$$-Q_{u,1} = W \cdot c_a(t_e - \theta_1) \tag{8}$$

căldura sensibilă pentru încălzirea apei care se evaporă la temperatura, t_e, de evaporare (egală cu temperatura materialului solid în timpul uscării, dedusă din figura 1);

$$-Q_e = W \cdot r \tag{9}$$

căldura latentă de evaporare a apei;

$$-Q_{u,2} = W \cdot c_v(t_2 - t_e) \tag{10}$$

căldura sensibilă pentru încălzirea vaporilor de apă antrenați de gazele de uscare la temperatura t_2, de ieșire a acestora din uscător;

$$-Q_p = k \cdot 2\pi H \Delta t \tag{11}$$

căldura pierdută în exterior, prin radiație și convecție, în care coeficientul total de transfer termic se calculează cu:

$$K = \frac{1}{\dfrac{1}{\alpha_g r_{in}} + \dfrac{\delta_p}{\lambda_p \cdot r_{m,p}} + \dfrac{\delta_i}{\lambda_i \cdot r_{m,i}} + \dfrac{1}{\alpha_{ex} \cdot r_{ex}}}, \quad \frac{W}{m^2 \cdot \text{grd}} \tag{12}$$

Coeficientul parțial de transfer de căldură, α_g, gaz-perete, la concentrații < 2 kg solid/kg gaz, se calculează cu relația [7]:

$$\alpha_g = 0{,}025 \left(\frac{D \cdot w_{g,m}\, \rho_g}{\eta_g}\right)^{0,8} \left(\frac{g\, \eta_g \cdot \bar{c}_g}{\lambda_g}\right)^{0,4} \frac{\lambda_g}{D}, \tag{13}$$

iar pentru concentrații $> 1{,}36$ kg solid/m³ gaz:

$$\alpha_g = 0{,}14 \left(\frac{D \cdot w_{g,m}\, \rho_g}{\eta_g}\right)^{0,6} \left(\frac{G}{L}\right)^{0.46} \frac{\lambda_g}{D} \tag{14}$$

Coeficientul parțial de transfer, α_{ex}, prin conducție și convecție naturală de la izolație la aerul înconjurător, se determină cu relația [2]:

$$\alpha_{ex} = 1{,}97 (t_i - t_{ex})^{1/4} \tag{15}$$

valabilă pentru $H^3(t_i - t_{ex}) > 2$, °C · m³

sau cu:

$$\alpha_{ex} = 1{,}36 \left(\frac{t_i - t_{ex}}{H}\right)^{1/4} \tag{16}$$

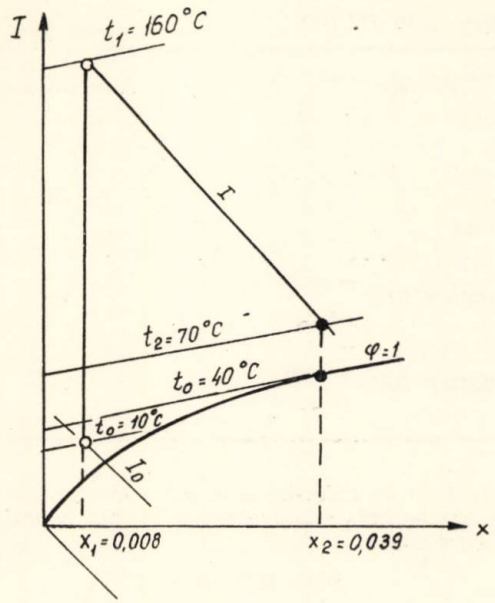


Fig. 1. Reprezentarea procesului de uscare în diagrama $I - x$.

valabilă pentru $H^3 (t_i - t_{ex}) < 2$.

Temperatura izolației, t_i, la exterior se aproximează, iar valoarea aproximată se verifică, considerînd regimul de transfer termic către exterior staționar, cu relația:

$$\alpha_g \Delta t_g \simeq \frac{\lambda_p}{\delta_p} \Delta t_p \simeq \frac{\lambda_i}{\delta_i} \Delta t_i \simeq \alpha_{ex} \Delta t_{ex} \qquad (17)$$

în care diferențele de temperatură sînt conform figurii 2.

Cantitatea de căldură, Q, necesară realizării uscării trebuie să fie egală cu cantitatea de căldură, Q', cedată de gazele de uscare în uscător:

$$Q' = L \cdot \bar{c}_g (t_1 - t_2), \quad \text{W} \qquad (18)$$

3. *Determinarea conținutului de umezeală al gazelor de uscare la ieșirea din uscător*

Conținutul de umezeală, x_2, se poate determina din ecuația de bilanț parțial de materiale:

$$W = L (x_2 - x_1) \qquad (19)$$

fiind cunoscute mărimile W, L și x_1.

Valoarea obținută pentru x_2 se verifică prin reprezentarea în diagrama aerului umed $I-x$ a procesului de uscare din uscătorul pneumatic (fig. 1), ea fiind corespunzătoare temperaturii, t_2, de ieșire a gazelor din uscător. În caz contrariu, se reface bilanțul termic pentru o nouă valoare impusă pentru t_2.

Această operație se repetă pînă cînd se obține din diagrama $I-x$, la valoarea lui x_2, temperatura impusă în calcul pentru t_2.

Temperatura de ieșire, t_2, a gazelor din uscător este cu 30–60°C [4] mai mare decît temperatura, θ_2, de ieșire din uscător a materialului solid, și numai pentru substanțele foarte sensibile la temperaturi mai ridicate (de exemplu: polimerii, medicamentele etc.), egală cu θ_2.

4. *Diametrul uscătorului*

Diametrul coloanei de uscare se calculează cu relația:

$$D = \sqrt{\frac{4L_1}{\pi \rho_g w_g}} \qquad (20)$$

Viteza gazului, w_g, în uscător trebuie să asigure transportul ascendent al particulelor solide în coloana de uscare.

Deoarece dimensiunile particulelor sînt neuniforme chiar de la alimentare și se modifică și în timpul uscării, datorită îndepărtării umidității, spargerii granulelor, pentru w_g există în literatură indicații diferite de calcul; în toate cazurile rezultă faptul că w_g trebuie să fie mai mare decît viteza de plutire a particulelor, calculată cu diametrul particulelor celor mai mari.

Relațiile de calcul sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

RELAȚII DE CALCUL PENTRU VITEZA GAZULUI

Relația de calcul		Nota bibliografică
$w_g = (1{,}1-1{,}25)\ w_p$	(21)	[3]
$w_g = (2{,}5-3) + w_p$	(22)	[4]
$w_g = (1{,}25-1{,}43)\ w_p$	(23)	[5]
$w_g = 1{,}9\ w_p$	(24)	[6]
În practică, se operează: $w_g = 10-30$ m/s		[4]

Viteza teoretică, w'_p, de plutire este egală cu viteza de cădere liberă a unei particule solide în mediu gazos și se calculează, pentru o singură particulă sferică în mediu infinit, pe baza legilor lui Stokes și Newton [6], cu relația:

$$\lambda \, \mathrm{Re}_p^2 = \frac{4}{3} \mathrm{Ar} \qquad (25)$$

în care:

$$\mathrm{Re}_p = \frac{w'_p \cdot d_p \cdot \rho_g}{\eta_g} \qquad (26)$$

Pentru rezolvarea ecuației (25) este necesară determinarea coeficientului de frecare, λ, cu relații de forma:

$$\lambda = a/\mathrm{Re}_p^b \qquad (27)$$

în care, pentru:

$$\mathrm{Re}_p < 1 : a = 24, \quad b = 1 \qquad (27a)$$

$$1 < \mathrm{Re}_p < 10^3 : a = 18{,}5, \quad b = 0{,}5-0{,}6 \qquad (27\ b)$$

$$10^3 < \mathrm{Re}_p < 10^5 : a = 0{,}44, \quad b = 0 \qquad (27\ c)$$

sau cu ajutorul diagramei de dependență:

$$\mathrm{Re}_p = f(\mathrm{Ar})$$

redată [în 3].

Viteza reală de plutire, w_p, este influențată de prezența pereților și de concentrația fazei solide în gaz. Viteza corectată se calculează cu relațiile prezentate în tabelul 2, corecțiile făcîndu-se pe rînd, pentru efectul peretelui și pentru cel al concentrației (una nu o elimină pe cealaltă).

Densitatea, ρ_g, și viscozitatea dinamică, η_g, a gazului se calculează ținînd seamă de compoziția gazelor de uscare și la temperatura medie din uscător a gazului:

$$t_{m,g} = \frac{t_1 + t_2}{2} \qquad (31)$$

5. *Durata de staționare*

În cazul uscării pneumatice, durata de staționare, τ, a unei particule, egală cu timpul de transport al particulei, trebuie să fie egală cu timpul necesar uscării de la u_1 la u_2.

Cînd $u_2 \geqslant u_{cr}$, uscarea decurge cu viteză constantă, durata de staționare se determină cu relații de transfer termic, deoarece determinant pentru viteza de uscare este transferul termic gaz-particulă solidă:

$$\tau = \frac{Q}{\alpha \cdot A \cdot \Delta t_m} \qquad (32)$$

în care:

Q este căldura necesară procesului de uscare, calculată cu relația (4), w;

$$A = \frac{6G}{d_p \rho_p}, \qquad (33)$$

Tabelul 2

RELAȚII DE CALCUL PENTRU VITEZA REALĂ, w_p, DE PLUTIRE

Relația de calcul	Observații	Nota bibliografică
$w_p = w'_p \left[1 - \left(\frac{d_p}{D}\right)^2\right]$ (28)	$d_p/D > 0{,}1$	[6]
$w_p = w'_p$ (29)	$d_p/D < 0{,}1$	
$w_p = (1-0{,}15)\, w'_p$ (30)	concentrație $\leqslant 0{,}05 \frac{\text{m}^3 \text{ solid}}{\text{m}^3 \text{ gaz}}$	[6]
$w_p \ll w'_p$, din determinări experimentale	concentrație $> 0{,}05 \frac{\text{m}^3 \text{ solid}}{\text{m}^3 \text{ gaz}}$	[8]

aria suprafeței exterioare a particulelor din uscător, m²/s;

$$\Delta t_m = \frac{(t_1 - \theta_1) - (t_2 - \theta_2)}{\ln\left(\frac{t_1 - \theta_1}{t_2 - \theta_2}\right)} \quad (34)$$

diferența medie logaritmică de temperatură în uscător, grd.

Coeficientul de transfer termic, α, între faza solidă și gazul de uscare, cînd ambele faze sînt în mișcare (cazul transportului pneumatic), se calculează cu relația [6]:

$$\text{Nu} = 0{,}56\,[1 - 0{,}58 \text{ th } (1000\, K_v)]\, \text{Re}^{0{,}5} \quad (35)$$

în care:

$$\text{Nu} = \frac{\alpha \cdot \lambda_g}{d_p} \quad (36)$$

criteriul Nusselt;

$$K_v = \frac{\frac{G}{\rho_p}}{\frac{G}{\rho_p} + \frac{L}{\rho_g}}, \quad \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3} \quad (37)$$

fracțiunea de volum a fazei solide în amestecul gaz-solid;

$$\text{Re} = \frac{w_p \cdot d_p \cdot \rho_g}{\eta_g} \quad (38)$$

criteriul Reynolds;

ρ_p, densitatea aparentă a particulei solide, kg/m³ (în mediu gazos se ia egală cu densitatea particulei solide).

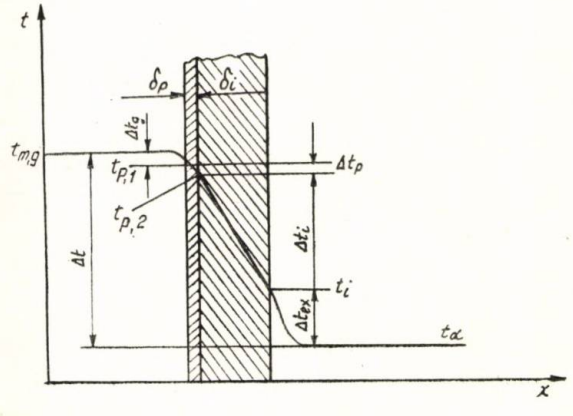


Fig. 2. Transmiterea căldurii prin conducție și convecție prin pereți paraleli.

Pentru $K_v > 18$, creșterea ulterioară a concentrației solidului în gaz nu influențează valoarea lui Nu, în acest caz relația (36) devine:

$$\text{Nu} = 0{,}235\ \text{Re}^{0{,}5} \quad (39)$$

Cînd $u_2 < u_{cr}$, uscarea decurge întîi cu viteză constantă, apoi cu viteză uniform descrescătoare, durata totală de staționare cuprinde:

— durata de staționare pentru uscarea cu viteza constantă, de la u_1 la u_{cr}, determinată cu ajutorul relațiilor (32) — (39);

— durata de staționare pentru uscarea cu viteză uniform descrescătoare, de la u_{cr} la u_2, determinată experimental, întrucît nu sînt stabilite ecuații generale care să caracterizeze procesul.

6. *Înălțimea uscătorului*

Înălțimea coloanei de uscare, H, se calculează cu relația:

$$H = u_p \cdot \tau, \ m \quad (40)$$

în care:

$$u_p = w_{g,\,m} - w_p \quad (41)$$

viteza relativă față de gaz a particulelor solide în uscător, m/s;

$$w_{g,m} = \frac{w_{g,1} + w_{g,2}}{2} \quad (42)$$

viteza medie a gazului în uscător, m/s.

7. *Căderea de presiune în uscător*

Căderea totală de presiune, Δ_p, în uscătorul pneumatic reprezintă suma:

$$\Delta p = \Delta p_a + \Delta p_c + \Delta p_g + \Delta p_m \quad (43)$$

în care:

$$\Delta p_a = \rho_g \cdot w_{g,\,m} \cdot w_p \cdot \mu, \quad \text{N/m}^2 \quad (44)$$

energia necesară pentru accelerarea materialului solid de la viteza inițială de alimentare la viteza de transport în uscător;

$$\Delta p_c = \rho_g \cdot g \, \frac{w_{g,\,m}}{w_p} \mu \cdot H, \ \text{N/m}^2 \quad (45)$$

energia necesară pentru antrenarea materialului;

$$\Delta p_g = \lambda' \frac{H}{D} \frac{w^2_{g,\,m}}{2} \cdot \rho_g, \ \text{N/m}^2 \quad (46)$$

căderea de presiune datorită frecării gazului cu peretele uscătorului;

$$\Delta p_m = \lambda_m \frac{H}{D} \frac{w_{g,\,m} \cdot w_p}{2} \rho_g \cdot \mu, \ \text{N/m}^2 \quad (47)$$

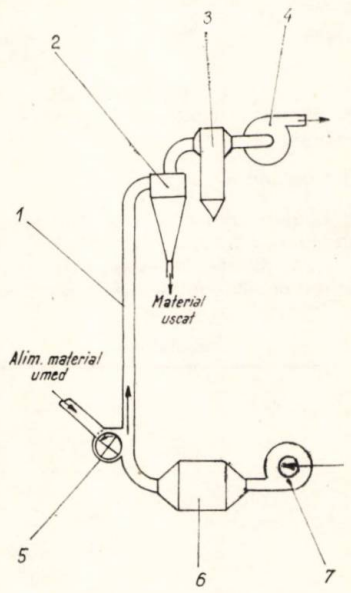


Fig. 3. Instalaţie-pilot (de laborator) pentru uscarea pneumatică:
1 — coloană de uscare; *2* — ciclon; *3* — filtru cu saci; *4* — ventilator; *5* — distribuitor alimentare; *6* — încălzitor; *7* — suflantă.

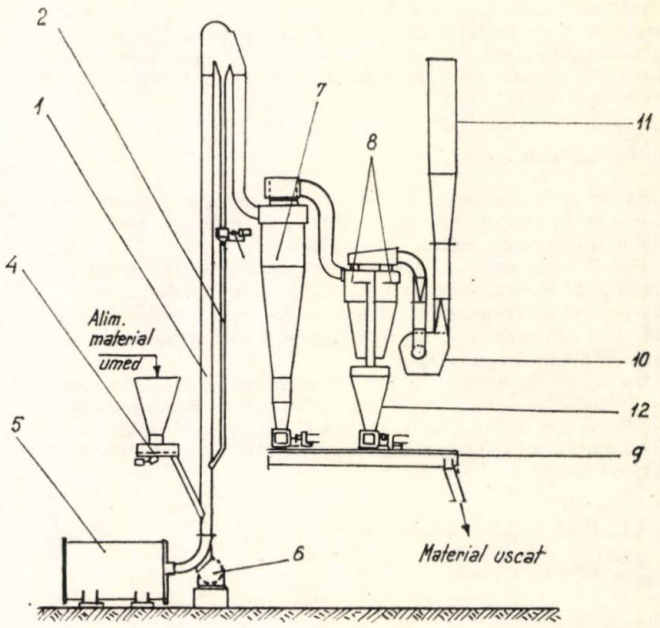


Fig. 4. Instalaţie industrială de uscare pneumatică:
1 — coloană de uscare; *2* — conductă recirculare; *3* — clapetă reglare; *4* — alimentator; *5* — cuptor; *6* — impeler; *7* — ciclon; *8* — baterie de cicloane; *9* — transportor cu melc; *10* — ventilator; *11* — coş; *12* — buncăr.

căderea de presiune datorită frecării materialului de peretele uscătorului.

Coeficienţii de frecare, λ' şi λ_m, pot fi stabiliţi numai experimental sau prin analogie cu alte cazuri.

Coeficientul λ' poate fi calculat cu relaţiile utilizate la curgerea prin straturi granulare.

O valoare orientativă a căderii totale de presiune în uscător, Δp, este 400 mm H_2O [5], pentru $\mu \in (0{,}7 - 1)$.

II. Descrierea instalaţiei industriale

Instalaţiile industriale de uscare pneumatică sînt numeroase, şi se caracterizează prin performanţe şi costuri diferite.

Înainte de a alege sau a întocmi o instalaţie industrială de uscare pneumatică este imperios necesară efectuarea unor teste de laborator, pe o instalaţie-pilot ca cea dn figura 3, pentru a se constata dacă materialului supus uscării îi corespunde (i se potriveşte) tipul de uscător propus.

După încercarea pe instalaţia-pilot, făcută cu probe de material proaspăt (nu material uscat şi apoi umezit), se alege sau se stabileşte tipul instalaţiei industriale. În figura 4 este prezentată o instalaţie industrială de uscare pneumatică mai larg răspîndită în industria chimică.

Uscătorul este de tip coloană verticală (1) prevăzută cu o conductă exterioară (2) de recirculat o parte din produs, cantitatea reglîndu-se cu ajutorul unui ventil rotativ (3), şi un alimentator (4) de material umed.

Pentru particulele aglomerate ce nu sînt antrenate de agentul de uscare produs de cuptorul (5) s-a prevăzut un impeler (6) montat mai jos de alimentator, care are rolul de

Tabelul 3

Nr. crt.	Mărime	Simbol	U.M.	Valoare
1	Debit material umed,	G_1	kg/s	1
2	Umiditatea iniţială a solidului	n_1	$\frac{\text{kg apă}}{\text{100 kg mat. umed}}$	30
3	Umiditatea finală a solidului	n_2	$\frac{\text{kg apă}}{\text{100 kg mat. uscat}}$	11,5
4	Umiditatea critică a polimerului	u_{cr}	$\frac{\text{kg apă}}{\text{100 kg solid}}$	10
5	Temperatura de intrare a materialului umed	θ_1	°C	20
6	Temperatura de ieşire a materialului uscat	θ_2	°C	65
7	Diametrul maxim al particulelor	d_M	mm	2,0
8	Diametrul mediu al particulelor	d_p	mm	0,227
9	Densitatea particulelor solide	ρ_p	kg/m^3	1400
10	Căldura medie specifică a materialului solid	c_m	J/kg.grd	1822
11	Presiunea în coloana de uscare	p	N/m^2	$1{,}013.10^5$
12	Temperatura de intrare a aerului în uscător	t_1	°C	160
13	Temperatura de ieşire a aerului din uscător	t_2	°C	70
14	Umiditatea iniţială a aerului	x_1	kg apă/kg aer	0,008
15	Coeficientul de amestec*	μ	kg solid/kg aer	0,147

* Din experienţa instalaţiilor în funcţiune μ este cuprins între 0,145 şi 0,15.

a sfărîma şi împroşca materialul aglomerat. Materialul uscat, separat de agentul de uscare în cicloanele (7) şi (8), este preluat de transportorul elicoidal (9) şi trimis la depozitare. Transportul pneumatic este realizat pe aspiraţia ventilatorului (10), agentul de uscare fiind apoi evacuat prin coşul (11) în atmosferă.

III. Exemplu de calcul

Să se dimensioneze tehnologic un uscător pneumatic pentru o productivitate de 3 600 kg/h polimer conform datelor iniţiale prezentate în tabelul 2.

Datele referitoare la temperatura de intrare şi ieşire a agentului de uscare, temperatura de ieşire a materialului supus uscării s-au determinat ţinînd seamă de natura polimerului, care la o temperatură mai mare de 70°C se degradează, şi de economicitatea procesului.

Ca agent de uscare s-a utilizat aerul încălzit, de umiditate iniţială $u_0 = u_1 = 0{,}008$ kg apă/kg aer. Experimental, din datele de cinetică a uscării, s-a determinat umiditatea critică a materialului supus uscării: $u_{cr} = 10\%$ (kg apă/100 kg material uscat).

3.1. *Date iniţiale* (tabelul 3)

3.2. *Bilanţ de materiale*

Tabelul 4

Nr. crt.	Simbol mărime	U.M.	Valoare	Observaţii
1	G_1	kg/s	1	tabelul 3
2	u_1	kg/100 kg	30	tabelul 3
3	u_2	kg/100 kg	11,5	tabelul 3
4	W	kg/s	0,209	rel. (1)
5	G	kg/s	0,7	rel. (2)
6	G_2	kg/s	0,791	$(G_1 - W)$
7	μ	kg/kg	0,148	tabelul 3
8	x_1	kg/100 kg	0,8	tabelul 3
9	L_1	kg/s	6,807	rel. (3)
10	L	kg/s	6,753	rel. (3)

3.3. *Bilanţ termic*

Tabelul 5

Nr. crt.	Simbol mărime	U.M.	Valoare	Observaţii
1	G	kg/s	0,7	tabelul 4
2	$\bar{c}_m$	J/kg.grd	1822	tabelul 3
3	θ_1	°C	20	tabelul 3
4	θ_2	°C	65	tabelul 3
5	Q_m	W	57393	rel. (5)
6	G_1	kg/s	1	tabelul 3
7	W	kg/s	0,209	tabelul 4
8	G_a	kg/s	0,081	rel. (7)
9	$\bar{c}_a$	J/kg.grd	4186	[2]
10	Q_a	W	15258	rel. (6)
11	t_e	°C	40	fig. 1
12	$Q_{u,1}$	W	17497,5	rel. (8)
13	r	J/kg	2400×10^3	[3]
14	Q_e	W	501600	rel. (9)
15	$\bar{c}_v$	J/kg.grd	1905	[2]
16	t_2	°C	70	tabelul 3
17	$Q_{u,2}$	W	11944,4	rel. (10)
18	Q_p	W	12074,1	0,02 Q
19	Q	W	615767	rel. (4)
20	L	kg/s	6,753	tabelul 4
21	$\bar{c}_g$	J/kg.grd	1013	[2]
22	t_1	°C	160	tabelul 3
23	Q'	W	615767	rel. (18)

Cu ajutorul relaţiei (19) se calculează conţinutul de umezeală, x_2, al aerului la ieşirea din uscător:

$$x_2 = x_1 + \frac{W}{L} = 0{,}008 + \frac{0{,}209}{6{,}753} = 0{,}03895$$

Valoarea lui x_2 corespunde cu cea din diagrama $I-x$, reprezentată în figura 1, pentru temperatura de ieşire t_2 a aerului din uscător.

3.4. *Calculul duratei de uscare*

Întrucît umiditatea finală, u_2, a polimerului este mai mare decît umiditatea critică, u_{cr}, procesul de uscare decurge cu viteză constantă, durata de uscare calculîndu-se din ecuaţia de transfer termic, determinant pentru procesul de uscare.

Tabelul 6

Nr. crt.	Simbol mărime	U.M.	Valoare	Observaţii
1	G	kg/s	0,7	tabelul 4
2	ρ_p	kg/m³	1400	tabelul 3
3	L	kg/s	6,753	tabelul 4
4	ρ_g	kg/m³	0,91	corectată pentru t_m
5	K_v	$\frac{\text{m}^3 \text{ solid}}{\text{m}^3 \text{ amestec}}$	$6{,}8 \times 10^{-5}$	rel. (37)
6	w_p	m/s	0,8	tabelul 7
7	d_p	m	$2{,}27 \times 10^{-4}$	tabelul 3
8	η_g	daP	$2{,}3 \times 10^{-5}$	[2]
9	Re	—	7,185	rel. (38)
10	Nu	—	1,44	rel. (35)
11	λ_g	W/m grd	0,0337	[2]
12	α	W/m² grd	214	rel. (36)
13	A	m²/s	13,2	rel. (33)
14	t_1	°C	160	tabelul 3
15	t_2	°C	70	tabelul 3
16	θ_1	°C	20	tabelul 3
17	θ_2	°C	65	tabelul 3
18	Δt_m	grd	40,56	rel. (34)
19	Q'	W	615767	tabelul 5
20	τ	s	5,37	rel. (32)

3.4.1. *Calculul vitezei de sedimentare, w_p, a particulelor de diametru mediu d^e*

Tabelul 7

Nr. crt.	Simbol mărime	U.M.	Valoare	Observaţii
1	d_p	m	$2{,}27 \times 10^{-4}$	tabelul 3
2	g	m/s²	9,81	—
3	ρ_p	kg/m³	1400	tabelul 3
4	ρ_g	kg/m³	0,91	tabelul 6
5	η_g	daP	$2{,}3 \times 10^{-5}$	tabelul 6
6	Ar	—	276,07	$d_p^3 \cdot \rho_p \cdot \rho_g \cdot g / \eta_g^2$
7	Re_p	—	8,466	rel. (25)
8	W_p'	m/s	0,943	rel. (26)
9	W_p	m/s	0,8	rel. (30)

3.5. *Calculul diametrului uscătorului*

Tabelul 8

Nr. crt.	Simbol mărime	U.M.	Valoarea	Observaţii
1	$w_{g,m}$	m/s	15	tabelul 1
2	L_1	kg/s	6,807	tabelul 4
3	ρ_g	kg/m³	0,91	tabelul 6
4	D	m	0,797	rel. (20)

3.6. *Calculul înălțimii uscătorului*

Tabelul 9

Nr. crt.	Simbol mărime	U.M.	Valoare	Observații
1	τ	s	5,73	tabelul 6
2	w_g	m/s	15	tabelul 8
3	$w_{p,M}$	m/s	9,64	tabelul 10
4	u_p	m/s	5,36	rel. (41)
5	H	m	28,78	rel. (40)

3.6.1. *Calculul vitezei de sedimentare, $w_{p,M}$, a particulelor de diametru maxim*

Tabelul 10

Nr. crt.	Simbol mărime	U.M.	Valoare	Observații
1	d_M	m	2×10^{-3}	tabelul 3
2	ηg	m/s^2	9,8	—
3	ρ_p	kg/m^3	1400	tabelul 3
4	ρ_g	kg/m^2	0,91	tabelul 6
5	η_g	daP	$2,3\times10^{-5}$	tabelul 6
6	Ar	—	$1,89\times10^5$	$d_M^3\cdot\rho_p\cdot\rho_g g/\eta_g^2$
7	Re	—	897,6	rel. (25)
8	$w'_{p,M}$	m/s	11,34	rel. (26)
9	$w_{p,M}$	m/s	9,64	rel. (27)

3.7. *Calculul căderii de presiune, Δp, în uscător*

Tabelul 11

Nr. crt.	Simbol mărime	U.M.	Valoare	Observații
1	ρ_g	kg/m^3	0,91	tabelul 3
2	w_g	m/s	15	tabelul 8
3	$w_{p,M}$	m/s	9,64	tabelul 10
4	μ	kg/kg	0,148	tabelul 3
5	Δp_a	N/m^2	19,5	rel. (44)
6	g	m/s^2	9,8	—
7	H	m	28,78	tabelul 9
8	Δp_c	N/m^2	58,5	rel. (45)
9	λ	—	1	prin analogie cu curgerea prin strat granular
10	Δp_g	N/m^2	3647	rel. (46)
11	λm	—	1,69	[9]
12	Δp_m	N/m^2	587,6	rel. (47)
13	Δp	N/m^2	4302,6	rel. (43)

Notații

$\bar{c}$ — căldura medie specifică, J/kg grd
d — diametrul particulei, m
D — diametrul uscătorului, m
G — debitul de material solid, kg/s
H — înălțimea uscătorului, m
L — debitul de agent de uscare și transport, kg/s
r — căldura latentă de vaporizare
r_{in} — raza interioară, m
$r_{m,p}$ — raza medie a peretelui, m
$r_{m,i}$ — raza medie a izolației, m
r_{ex} — raza exterioară a coloanei izolate, m
t — temperatura gazului, °C
u — umiditatea materialului solid, kg apă/100 kg material
x — umiditatea agentului de uscare, kg apă/100 kg gaz
δ — grosimea, m
η — viscozitatea dinamică, daP
θ — temperatura materialului solid, °C
λ — conductivitatea termică, W/m · grd
ρ — densitatea, kg/m^3

3.8. *Calculul grosimii izolației uscătorului*

Uscătorul tip coloană este confecționat din oțel inoxidabil, V_2A, care, conform DIN 2458, are dimensiunile $812,8\times\times7,1$ mm. Ca material de izolație s-a utilizat textolit.

Tabelul 12

Nr. crt.	Simbol mărime	U.M.	Valoare	Observații
1	Q_p	W	12 074,1	tabelul 5
2	H	m	28,78	tabelul 9
3	t_1	°C	160	tabelul 3
4	t_2	°C	70	tabelul 3
5	$t_{m,g}$	°C	115	rel. (31)
6	t_{ex}	°C	0	s-a impús
7	Δt	grd	115	fig. 2
8	K	$\frac{W}{m^2\ grd}\cdot m$	0,58	rel. (12)
9	D_{in}	m	0,7986	$812,8-2\times7,1$
10	$w_{g,m}$	m/s	15	tabelul 8
11	ρ_g	kg/m^3	0,91	tabelul 6
12	η_g	daP	$2,3\times10^{-5}$	tabelul 6
13	λ_g	W/m.grd	0,0337	tabelul 6
14	c_g	J/kg.grd	1013	tabelul 5
15	α_g	W/m^{2}grd	78,7	rel. (13)
16	δ_p	m	0,0071	DIN 2458
17	λ_p	W/m.grd	17,5	[2]
18	r_{in}	m	0,3993	$D_{in}/_2$
19	$r_{m,p}$	m	0,403	$r_{in}+\frac{\delta p}{2}$
20	Δt_g	grd	1,55	rel. (17)
21	Δt_p	grd	0,05	neglijabil
22	t_i	°C	27,3	rel. (17)
23	$t_{p,1}$	°C	113,45	$\Delta tg = t_{m,g} - t_{p,1}$
24	$t_{p,2}$	°C	113,4	$\Delta t_p = t_{p,1} - t_{p,2}$
25	Δt_{ex}	°C	27,3	$t_i - t_{ex}$
26	λ_i/δ_i	W/m^{2}grd	1,43	rel. (17)
27	α_{ex}	W/m^{2}grd	4,5	rel. (15)
28	$r_{m,i}$	m	$0,406+\frac{i}{2}$	$r_{in}+\delta_p+\frac{\delta_i}{2}$
29	r_{ex}	m	$0,406+i$	$r_{in}+\delta_p+\delta_i$
30	δ_i	m	0,165	rel. (12)

valoare confirmată de rel. (17) pentru regim staționar de transmitere a căldurii

Indici

1 — intrare în uscător
2 — ieșire din uscător
a — apă
g — gaz, agent de uscare
i — izolație
m — material solid
p — perete
v — vapori

Bibliografie

1. Bratu, Em. A. Operații și utilaje în industria chimică, II, Ed. tehnică, București, 1970.
2. Floarea, O., Smigelschi, O. Calcule de operații și utilaje în industria chimică, Ed. tehnică, București, 1966.
3. Pavlov, K. F. și colab. Exerciții și probleme de procese și aparate în tehnologia chimică, Ed. didactică și pedagogică, București, 1966.
4. Nonhebel, G., Moss, A. A. Drying of solids in the chemical industry, Butterworths, London, 1971.
5. Dăscălescu, A. Uscarea și aplicațiile ei industriale, Ed. tehnică, București, 1966.
6. Razumov, I. M. Psevdoojijenie i pnevmotransport sîpucih materialov, Himia, 1964.
7. Farbar, L., Morley, M. F. Ind. Eng. Chem., 49, 1957, p. 1143.
8. Razumov, I. M. Him. i tehn. topliv i masel, 4, 1962, p. 41.
9. Bulat, A. Transportul pneumatic, Ed. tehnică, București.

GHEORGHIȚA I. JINESCU, PAUL VASILESCU, ROMULUS DIMA

Institutul politehnic — București. Facultatea de inginerie chimică. Catedra de inginerie chimică

* * *

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Unele aspecte privind investițiile din industria chimică pe plan mondial

În comparație cu anul 1976, în care în majoritatea țărilor capitaliste s-a constatat un proces de stagnare a investițiilor din industria chimică, în anul 1977 se observă o tendință de redresare, care se va accentua pînă la sfîrșitul acestui deceniu. Dintr-un sondaj efectuat recent de către revista Chemical Engineering la 24 mari firme furnizoare de instalații pentru industria chimică a rezultat că în țările capitaliste volumul investițiilor afectat industriei chimice, exprimat în prețuri 1976, va spori de la 22 miliarde dolari în anul 1977, la 32 miliarde dolari în anul 1981, ceea ce reprezintă în medie o creștere anuală de 8%.

Pe zone geografice, ponderea cea mai mare a investițiilor afectate industriei chimice din țările capitaliste se prevede a fi în S.U.A, și în țările vest-europene. Pe subramuri industriale, investițiile cele mai mari (11 miliarde de dolari în 1977 și, respectiv, 14 miliarde de dolari în 1981) vor fi afectate produselor chimice propriu-zise, rafinăriilor de petrol, industriei carbochimice și industriei combustibililor nucleari. Un loc din ce în ce mai important printre țările care vor afecta fonduri importante de investiții în industria chimică îl ocupă țările în curs de dezvoltare.

În S.U.A., conform prevederilor, fondurile afectate investițiilor din industria chimică vor spori în anul 1977 cu 9,5%, față de anul 1976, iar prețurile utilajelor și echipamentelor se prevăd a spori în aceeași perioadă cu 7%, astfel după părerea mai multor specialiști, creșterea efectivă va fi relativ mică. În lunile noiembrie și decembrie ale anului 1976, în S.U.A. au fost realizate numai trei investiții mari, și anume două instalații de piroliză de cîte 500 mil. dolari fiecare și o instalație de celuloză de 285 mil. dolari.

În Anglia, anul acesta, se prevede să înceapă construirea a patru instalații de piroliză, în Irak construirea unui mare complex pentru îngrășăminte fosfatice și a unei uzine pentru concentrarea uraniului, iar în țările din Orientul Apropiat și din Asia de sud-est construirea unor mari complexe petrochimice.

În S.U.A., în 1977 din totalul investițiilor acordate industriei chimice o pondere mare revine măsurilor necesare combaterii poluării mediului înconjurător, precum și instalațiilor pentru valorificarea superioară a combustibililor solizi.

Pe linia combaterii poluării, sînt necesare investiții suplimentare și în rafinării, întrucît, conform legislației în vigoare în S.U.A., la 1 octombrie 1979 expiră dreptul de a folosi compuși cu plumb în benzine pentru asigurarea unui indice octanic satisfăcător. Trecerea unor termocentrale de pe hidrocarburi lichide pe cărbuni implică de asemenea investiții suplimentare pentru evitarea răspîndirii de bioxid de sulf și de cenușă în atmosferă. În această situație, în acest an, unele firme de engineering își orientează activitatea spre obținerea de contracte în afara Statelor Unite. Astfel, compania nord-americană Pullman Kellog al cărei volum de lucrări atinge în 1977 două miliarde de dolari, are peste 27 de instalații contractate în Orientul Mijlociu, valoarea acestora depășind un miliard de dolari. Ponderea cea mai mare o dețin instalațiile petrochimice, dar profilul firmei s-a extins, și asupra exploatărilor miniere, valorificării combustibililor solizi și preparării combustibililor nucleari.

Și alte firme americane de engineering și-au extins activitatea în Orientul Mijlociu și în Africa de nord pentru construirea de rafinării, instalații petrochimice, instalații de lichefiere a gazelor naturale, rețele de conducte pentru transportul produselor petroliere, instalații de epurare a apelor reziduale etc.

Unele firme de engineering din țările vest-europene și-au orientat activitatea, de asemenea, în exterior și, în special, în țările bogate în materii prime petrochimice din Orientul Mijlociu.

În țările vest-europene se observă tendința realizării de noi instalații în rafinării, care să mărească proporția de fracțiuni ușoare atît pentru benzine auto, cît și pentru industria petrochimică, reducînd proporția de fracțiuni grele, care sînt mai puțin solicitate și la care se obțin prețuri mai mici. Astfel, în Franța, în cadrul rafinăriei de la Grandpuit, aparținînd societății Elf-Aquitanine, se construiește o instalație de cracare catalitică de 1 mil. t/an, în valoare de 120 mil. dolari, iar la rafinăria de la Fortignan se modernizează instalația de cracare a societății Mobil Oil, evaluată la 12 mil. dolari. Specialiștii apreciază că în cursul acestui an alte patru instalații de cracare catalitică vor fi construite în cadrul rafinăriilor din vestul Europei, iar pînă la sfîrșitul acestui deceniu se vor construi încă alte opt instalații similare.

Firma Uhde din R. F. Germania construiește un mare complex petrochimic în R. D. Germană care cuprinde și o instalație de electroliză cu o capacitate de producție de 200 000 t/an clor și 220 000 t/an sodă caustică, o instalație pentru fabricarea clorurii de vinil monomer cu o capacitate de producție de 200 000 t/an și o instalație pentru fabricarea polimerului cu o capacitate de producție de 100 000 t/an.

De asemenea, aceeași firmă furnizează Libiei la cheie o instalație de amoniac de 1 000 t/zi, incluzînd și utilitățile, valoarea ei fiind de 140 mil. dolari.

O firmă de engineering din Olanda livrează Austriei o instalație de piroliză cu o capacitate de producție de 300 000 t/an etilenă. După părerea unor specialiști, în anul 1977 investițiile în sectorul fibrelor sintetice și al materialelor plastice vor fi foarte restrînse, o revenire la un ritm normal de dezvoltare fiind prevăzută în aceste sectoare abia după anul 1978.

Firma de engineering Coppee-Rust a contractat furnizarea de uzine de îngrășăminte chimice în Kenya și Irak.

În Anglia, firmele de engineering își orientează activitatea atît pe extracția și valorificarea țițeiului și a gazelor naturale din Marea Nordului, cît și pe exportul de instalații petrochimice. Printre acestea figurează o instalație de polietilenă de înaltă presiune pentru Mexic, în valoare de 75 mil. dolari, precum și una similară pentru Turcia, în valoare de 30 mil. dolari.

Dintr-un studiu comparativ efectuat anul trecut cu privire la durata realizării investițiilor în industria chimică din Anglia, în comparație cu Franța sau S.U.A., a rezultat că, în general, în Anglia atît durata proiectării instalațiilor, cît și manopera necesară realizării lor sînt mai mari.

Astfel, durata proiectării unei instalații de piroliză de 340 000 t/an a fost de 51 luni în Anglia, față de 33 luni în Franța, pentru o instalație cu o capacitate identică, și față de 29 luni în S.U.A., pentru o instalație de 360 000 t/an etilenă. Durata efectivă a construcției celor trei instalații a fost de 41 luni în Anglia, 24 de luni în Franța și 24 de luni în S.U.A.

O altă instalație, a cărei durată de realizare s-a studiat comparativ, a fost o instalație de 1 100 t/an metanol realizată în Anglia, la care durata proiectării a fost de 28 de luni, iar cea de realizare efectivă a investiției de 21 luni, în timp ce în Franța, la o instalație de metanol de 560 t/zi durata proiectării a fost de 24 luni, iar cea de realizare efectivă de 15 luni.

Dintr-un studiu comparativ privind realizarea în Anglia a unei rafinării cu o capacitate de prelucrare de 80 000 barili/zi și în Olanda a uneia cu o capacitate de prelucrare de 150 000 barili/zi rezultă că în Anglia proiectarea a durat 37 de luni, iar execuția 25 de luni, în timp ce în Olanda proiectarea a durat 25 de luni, iar execuția 20 de luni.

Proiectanții britanici susțin că instalațiile proiectate de către ei au o tehnicitate mai ridicată și care implică soluții mai complexe. În ceea ce privește creșterea duratei construcțiilor, se afirmă că aceasta se datorește în mare măsură condițiilor meteorologice diferite, precum și unor absențe ale lucrătorilor de la locul de muncă, mai frecvente în Anglia decît în celelalte țări cu care s-au făcut comparațiile de mai sus.
De asemenea se afirmă că nivelul de pregătire al șefilor de șantier cît și productivitatea muncii sînt mai scăzute în Anglia decît în celelalte țări susmenționate.
Toate aceste cauze au dus la o creștere a duratei de realizare a investițiilor în comparație cu cea planificată inițial și la o creștere a costurilor investițiilor. Astfel, în cazul instalațiilor de piroliză, în timp ce în S.U.A. durata de proiectare planificată (26,5 luni) a fost depășită cu numai 2,5 luni, iar în Franța cu numai 4 luni (de la 29 la 33 luni), în Anglia durata de proiectare planificată (30 luni) a fost depășită cu 20,5 luni, situație în care devizul inițial (17,5 mil. lire) a fost depășit cu 14,6 mil. lire, în timp ce în S.U.A. acesta (46 mil. dolari) a fost depășit cu numai 3 mil. dolari.
În ceea ce privește durata de execuție planificată, la aceleași instalații depășirile sînt următoarele: în Anglia de la 21 luni planificate, la 41 luni realizate, deci o depășire de 20 luni, în Franța de la 23 luni planificate, la 24 luni realizate, deci o depășire de numai o lună, iar în S.U.A. de la 22 luni planificate, la 24 luni realizate, deci o depășire de numai două luni.
În Japonia, activitatea firmelor engineering se orientează de asemenea spre extinderea exportului de instalații, îndeosebi petrochimice, pe piețele Orientului Mijlociu, unde se concurează cu celelalte firme de engineering din țările capitaliste care neputîndu-și desfășura activitatea în propriile țări, datorită fenomenului de stagnare, își oferă serviciile în țările în curs de dezvoltare, care dețin importante zăcăminte de materii prime.

Resursele energetice și industria chimică

Energia constituie, în prezent, problema de bază a societății contemporane, asigurarea cu energie în condițiile actuale de dezvoltare a industriei și de creștere a populației constituind un element-cheie. Foarte mulți oameni observînd progresele rapide realizate în ultimii ani în domeniul electronicii și al tehnologiilor spațiale subapreciază dimensiunile reale ale eforturilor necesare pentru asigurarea cu energie în perspectivă. Acesta este și motivul pentru care în numeroase țări prognozele cu privire la necesarul de energie în ultimul sfert de veac sînt atît de diferite, în funcție de autorii acestora. Astfel, în S.U.A. s-au elaborat în anii 1974—1975 nu mai puțin de 15 prognoze cu privire la creșterea medie anuală a necesarului de energie în care indicii de creștere sînt diferiți. De exemplu, pentru perioada 1975—1985, indicele mediu anual de creștere variază, în funcție de autori, între 1,7 și 3,2%, media fiind de 2,5%, iar în perioada 1986—2000, între 0,5 și 3,4%, media fiind de 1,9%, cea mai mare dificultate constînd în stabilirea pierderilor diferitelor resurse energetice la sfîrșitul acestui veac. Din toate materialele studiate rezultă totuși că la nivelul anului 2000 energia solară, geotermică și de fisiune nucleară nu va contribui în mod semnificativ la acoperirea necesarului de energie.
Din aceleași lucrări rezultă că țițeiul și gazele naturale își vor pierde poziția pe care o dețin în prezent, datorită atît epuizării unei părți importante din rezerve, cît și posibilității de a valorifica superior aceste resurse, așa încît numai cărbunii și energia nucleară vor putea să asigure sporul de energie necesar omenirii.
Fiecare resursă energetică nouă ridică numeroase probleme industriei chimice, atît pe linia pregătirii combustibilului, cît și pe cea a prevenirii poluării mediului înconjurător.
Dintre noile resurse energetice studiate se insistă în mod deosebit asupra energiei nucleare. Adepții utilizării acesteia susțin că energia nucleară oferă omenirii o sursă practic nelimitată, curată și la un preț relativ rezonabil.
În prezent, în S.U.A., puterea instalată a centralelor nucleare este de 33 000 MW, iar pînă în anul 1985 se prevede a atinge 174 000 MW. Principalul dezavantaj al centralelor nucleare îl constituie investiția specifică foarte mare. O centrală nucleară de 1000 MW costă aproximativ un miliard dolari, iar durata de realizare este de aproximativ 10 ani. După alte surse, investiția specifică crește de la 324 $/kW în cazul termocentralelor pe hidrocarburi, la 648 $/kW în cazul centralelor pe cărbuni și la 905 $/kW în cazul centralelor nucleare.
Structura prețului de cost al kWh (în cenți) pe cele trei tipuri de combustibili, este dată în tabelul 1.

Tabelul 1

	Combustibil nuclear	Cărbune	Hidrocarburi lichide
Cota de amortizare	3	2,3	1,2
Cheltuieli de exploatare și întreținere	0,2	0,4	0,2
Costul combustibilului	0,5	1,9	4,5
Total costuri	3,7	4,6	5,9

Din tabelul 1 rezultă că energia electrică obținută cu ajutorul combustibililor nucleari are cele mai mici costuri în condițiile prețurilor de pe piața americană din anul 1976. Experții subliniază că numai în cazul în care natura oferă condiții de amplasare și de debit favorabile se poate obține prin hidrocentrale energie electrică cu costuri și mai mici, dar acestea au început să devină în momentul de față excepții.
Datorită faptului că în structura costului total al kWh, în cazul folosirii combustibilului nuclear, ponderea costului combustibilului și a cheltuielilor de exploatare și întreținere este foarte redusă în comparație cu ponderea acelorași elemente în structura costului kWh din cărbune sau din hidrocarburi lichide, costul kWh obținut cu ajutorul combustibilului nuclear este mai puțin sensibil la influența procesului inflaționist decît dacă energia se obține cu ajutorul cărbunilor sau a fracțiunilor petroliere. De aceea, în țările industrializate, în care consumul de energie este în continuă creștere, riscul influenței procesului inflaționist este mult mai mare dacă energia se obține cu ajutorul produselor petroliere, decît cu ajutorul combustibilului nuclear.
În structura valorii totale a investiției unei centrale nucleare în S.U.A., costul reactorului reprezintă numai 8% din aceasta. Turbina și generatorul reprezintă numai 5%, iar restul echipamentelor alte 3%. Costul materialelor folosite la construcția unei centrale nucleare reprezintă 3% din costul total al acesteia, iar costul proiectării și al montajului 20%. Dobînzile plătite pe parcursul realizării investiției reprezintă 23%, cota de cheltuieli neprevăzute, 4% iar influența escaladării prețurilor pe parcursul realizării investiției, 26%.
În ceea ce privește combustibilii nucleari folosiți, experții apreciază că în scurt timp reactoarele reproducătoare vor fi puse la punct, astfel încît problema aprovizionării cu combustibili să nu mai fie atît de acută. În prezent, reactoarele cu apă folosesc U^{235} (care se găsește în proporție de 0,8% în uraniul natural) sau Pu^{239} obținut din U^{238} (cel mai abundent izotop) prin captare de neutroni.
Reactoarele reproducătoare folosesc reacțiile neutronice ale U^{238} pentru a produce mai mult material fisionabil decît consumă debitînd energie, așa încît se apreciază că într-o etapă nu prea îndepărtată va fi posibil să se obțină energie din U^{238} și din U^{235} pentru mai multe milenii din rezervele cunoscute de uraniu. Experții apreciază că în lipsa realizării reactoarelor reproducătoare, era nucleară va fi limitată.
În ceea ce privește influența pe care o are combustibilul folosit pentru obținerea energiei asupra mediului înconjurător, trebuie subliniat că dacă aceasta se referă la calitatea aerului, energia nucleară este cea mai curată sursă de energie. În atmosferă, centralele nucleare nu emit nici un fel de produse poluante, așa cum emit centralele cu cărbuni, iar cantitatea de radiații emise de către centralele nucleare este mai mică decît a centralelor electrice care folosesc combustibili fosili. În ceea ce privește emisiunile calorice, acestea sînt comparabile cu cele ale unei termocentrale moderne echipată cu dispozitive speciale de control al emisiunilor care funcționează pe bază de cărbuni.

Eliminarea deșeurilor solide rămîne încă principala problemă nerezolvată a centralelor nucleare. Deșeurile solide emise de o centrală nucleară de 1 000 MW/an ocupă un volum de 3 m^3 în formă vitrifiată.

În prezent, în Franța, într-o instalație-pilot s-a pus la punct un procedeu de prelucrare a acestor deșeuri, care permite construirea unor instalații industriale în acest scop. În S.U.A., pînă în anul 1985, se apreciază că volumul acestor deșeuri va continua să fie atît de redus, încît nu se justifică economic realizarea unor instalații pentru prelucrarea lor. Între timp, acestea sînt depozitate într-o stare de joasă entropie și ulterior pot să fie prelucrate sau depozitate în zone în care nu prezintă nici un fel de pericol pentru populație.

În ceea ce privește siguranța în exploatare, teoretic, centralele nucleare pot provoca accidente ca orice alte instalații industriale. Măsurile de siguranță luate, însă, la proiectarea acestora, au permis ca la cele peste 100 de reactoare industriale să nu fi apărut nici un fel de accident. Dintr-un studiu efectuat de comisia nucleară din S.U.A., în anul 1975, asupra probabilității de accidentare a reieșit că riscul de accident provocat de o centrală nucleară este de 2×10^{-10}, în timp ce cel provocat de automobil este de 3×20^{-4}, de avion de 9×10^{-6}, de accident de tren de 4×10^{-6}, de electrocutare de 6×10^{-6} etc.

Toate aceste elemente duc la concluzia că centralele nucleare vor cunoaște o extindere importantă la sfîrșitul acestui secol. În Franța s-a pus în funcțiune o centrală de 250 MW și se proiectează una de 1 200 MW, care va fi pusă în funcțiune, probabil, la începutul deceniului următor. În Uniunea Sovietică și în Anglia, există de asemenea programe ample pentru dezvoltarea producției de energie electrică cu ajutorul centralelor nucleare. Toate aceste dezvoltări vor impune noi procedee chimice pentru prepararea combustibililor nucleari și a produselor auxiliare, precum și pentru prelucrarea reziduurilor radioactive rezultate pe parcursul exploatării centralelor.

Cărbunele constituie o altă sursă principală pentru obținerea energiei. Pînă în urmă cu trei decenii, el a ocupat ponderea cea mai mare printre resursele energetice ale multor țări, dar exploatarea intensivă a zăcămintelor de țiței, în mod deosebit după cel de-al doilea război mondial, și prețul convenabil cu care se puteau obține combustibilii lichizi necesari termocentralelor (investiția specifică comparativ mai redusă la termocentralele pe păcură, în comparație cu cea a termocentralelor pe cărbuni) au dus la situația ca în ultimii ani, în multe țări, să se prefere folosirea țițeiului în locul cărbunilor.

Majorarea bruscă a prețului țițeiului pe plan mondial, în ultimii trei ani, reactualizează utilizarea cărbunilor în termocentrale. Extinderea utilizării acestora în condițiile actuale de prevenire a poluării mediului înconjurător ridică însă numeroase probleme. În S.U.A., de exemplu, Agenția pentru protecția mediului înconjurător a emis reglementări încă din anul 1971 cu privire la conținutul maxim de gaze nocive și de pulberi, conținut care prezintă, în timp, limite din ce în ce mai restrînse. Astfel, conținutul maxim în bioxid și trioxid de sulf exprimat în lb pentru o energie calorică debitată de 10^6 BTU urmează a se reduce de la 1,2 în anul 1975, la 0,6 în anul 1985 și, respectiv, la 0,3 în anul 1990. Conținutul în oxizi de azot, exprimat în aceleași unități, se va reduce de la maximum 0,7 în 1975, la 0,4 în 1980 și la 0,15 în anul 1985, iar conținutul de particule în gazele de ardere se va reduce de la 0,1 în 1975, la 0,02 în 1980.

Pentru reducerea conținutului în oxizi de sulf al gazelor de ardere există trei posibilități: folosirea unui cărbune cu un conținut redus de sulf, spălarea prealabilă a cărbunelui sau desulfurarea gazelor de ardere cu ajutorul scruberelor.

Spălarea prealabilă a cărbunelui a fost mult utilizată în trecut pentru eliminarea substanțelor minerale, îmbunătățindu-se astfel calitatea cărbunelui. Sulful există de obicei în cărbune în proporții egale, atît sub formă minerală, cît și sub formă organică. Sulful sub formă minerală, respectiv sub formă de pirită, poate fi eliminat prin spălarea cărbunelui numai dacă nu este prea fin divizat, în timp ce sulful sub formă organică nu poate fi eliminat decît prin procedee de purificare chimică, care pînă în prezent nu sînt încă puse la punct, pentru a putea fi aplicate pe scară industrială.

Cel mai avansat este un procedeu de rafinare a cărbunelui cu un solvent, procedeu în care cărbunele este parțial hidrogenat, obținîndu-se un combustibil cu un conținut în sulf de 0,6—0,8% și un conținut în cenușă de 0,1%. Acest procedeu este în curs de experimentare într-o instalație semiindustrială cu o capacitate de producție de 50 t/zi.

Alte procedee care se află într-o fază incipientă folosesc solvenți anorganici.

Pentru eliminarea bioxidului de sulf din gazele de ardere se folosesc scrubere cu lapte de var. Deși în ultimii ani s-au realizat progrese importante în ceea ce privește proiectarea scruberelor și randamentele obținute, soluții pe deplin satisfăcătoare și eficiente pentru diverse sortimente de cărbuni, nu au fost încă găsite. Pe de altă parte, această epurare generează cantități mari de sulfit și sulfat de calciu sub formă de șlam. Costul unei instalații de desulfurare a gazelor de ardere variază între 100 și 150 $/kW, ceea ce reprezintă aproape 20% din costul termocentralei.

Datorită dificultăților de vehiculare a laptelui de var prin scrubere, s-a preconizat folosirea unei soluții alcaline ca agent de absorbție, care apoi a fost, tratată cu var în afara scruberelor, pentru obținerea de sulfit și sulfat de calciu insolubil, situație în care soluția alcalină se regenerează și, după filtrare, este reintrodusă în circuit. Problemele depozitării sulfatului de calciu rămîn însă aceleași ca și în varianta anterioară.

În prezent, se depun eforturi susținute pentru elaborarea unui procedeu de desulfurare regenerativ, în care sulful extras să poată fi valorificat, și nu depozitat în natură sub formă de deșeu.

În ceea ce privește particulele fine și oxizii de azot rezultați din gazele de ardere, acestea nu sînt eliminate cu ajutorul scruberelor folosite la absorbția bioxidului de sulf. Pentru particulele al căror diametru este de sub 1μ se folosesc filtre electrostatice. În prezent se efectuează cercetări extinse pentru îmbunătățirea performanțelor acestora, întrucît filtrele cu saci au demonstrat că au o eficiență sporită la reținerea acestor particule dar și cu o pierdere mai mare de presiune, ceea ce implică un consum suplimentar de energie.

În cadrul noilor termocentrale care funcționează pe cărbuni, filtrele cu saci se bucură de o atenție tot mai mare.

În ceea ce privește eliminarea oxizilor de azot, trebuie menționat faptul că pînă în prezent nu există încă procedee satisfăcătoare care să poată fi aplicate în termocentrale, cercetările fiind axate pe reproiectarea arzătoarelor și a camerelor de combustie.

Toate aceste dezavantaje ridică problema modificării condițiilor de valorificare a cărbunilor în termocentrale.

În acest sens s-a preconizat combustia cărbunilor într-un pat fluidizat alcătuit din granule de calcar. În timpul combustiei, sulful se combină cu calcarul, cu formare de sulfat de calciu, formarea oxizilor de azot fiind minimă. În aceste condiții, atît cenușa, cît și sulfatul de calciu format în patul fluidizat sînt mai ușor de manipulat și de depozitat decît sub formă de șlam, cum rezultă din scruberele de desulfurare. Pentru eliminarea particulelor fine, trebuie folosite în continuare filtrele cu saci sau filtre electrostatice îmbunătățite. Procedeul de ardere în pat fluidizat de calcar este experimentat într-o termocentrală de 30 MW și se apreciază că pînă în anul 1980 va putea fi utilizat în termocentrale de 100—200 MW.

Un alt procedeu de combustie a cărbunilor care să creeze mai puține probleme în legătură cu poluarea mediului înconjurător îl constituie gazeificarea acestora cu un amestec de aer—abur sau oxigen—abur, cu formarea unui gaz de sinteză conținînd oxid de carbon și hidrogen. Gazeificarea cărbunilor poate avea loc în reactoare cu pat fix, cu pat fluidizat sau în reactoare cu baie de săruri topite. Pînă în prezent s-au elaborat mai multe modele de gazeificatoare, dar nici unul nu este încă avantajos din punct de vedere economic pentru obținerea energiei.

Gazeificarea cărbunilor are un randament termic de 80—90%, iar randamentul total de la cărbune la bara colectoare de energie electrică este de 32—45%, randamente comparabile

cu cele obţinute în cele mai moderne termocentrale pe cărbuni. Un astfel de sistem integral, echipat cu două gazeificatoare Lurgi şi cu o turbină cu gaz de 25 MW, este în curs de construcţie în scopuri experimentale.
Oricum, problema folosirii cărbunilor în scopuri energetice la dimensiunile necesităţilor viitorului apropiat ridică numeroase probleme de tehnologie chimică pentru care nu s-au găsit încă cele mai bune soluţii, care să permită utilizarea cărbunilor fără a periclita mediul înconjurător.
În acest sens, un număr cît mai mare de specialişti apreciază că obţinerea de combustibili lichizi sau gazoşi din cărbune este inevitabilă.
Obţinerea de combustibili sintetici implică, însă, investiţii şi costuri de exploatare mai mari decît produsele similare naturale (hidrocarburile lichide şi gazele naturale).
Realizarea combustibililor sintetici este condiţionată de existenţa unor exploatări la zi ale cărbunilor şi de posibilitatea alimentării cu apa necesară obţinerii hidrogenului în cantităţi mari.
Gazul natural sintetic (denumirea, oricît de paradoxală, pare a fi devenit consacrată) se poate obţine pe scară industrială din cărbuni. În ceea ce priveşte proiectarea gazeificatoarelor, trebuie subliniat faptul că în ultimii ani numeroase întreprinderi de specialitate au făcut progrese sensibile, îmbunătăţind randamentele şi reducînd cheltuielile de exploatare. Printre îmbunătăţirile aduse figurează şi introducerea patului fluidizat, care permite utilizarea oricărui sort de cărbune.
Din punctul de vedere al costurilor, gazul natural sintetic este mai scump decît cel natural şi decît gazul natural lichefiat şi transportat pe distanţe mari ca atare. Există, însă, ţări, şi S.U.A. este un exemplu, în care la consumul actual zăcămintele de gaze naturale se vor epuiza pînă în anul 1985, astfel încît, după această dată, trebuie găsită o soluţie de înlocuire, care oricum nu poate fi mai ieftină.
În măsura în care energia nucleară nu va putea acoperi în perspectivă nevoile energetice ale populaţiei, se pare că numai gazele naturale sintetice, folosind reţeaua de conducte existente, vor constitui un mijloc nepoluant de înlocuire a gazelor naturale în consumul menajer.
În ceea ce priveşte obţinerea de combustibili lichizi sintetici, trebuie subliniat faptul că este mai avansată tehnologia pornind de la şisturi bituminoase, decît de la cărbuni, deşi preţul de cost al tonei de combustibili lichizi sintetici este mai ridicat decît cel al ţiţeiului.
Deşi lichefierea cărbunilor este studiată intens, nu se poate afirma că se deţine o tehnologie avantajoasă care să poată fi aplicată industrial. Cele mai mari instalaţii-pilot pentru hidrogenarea catalitică a cărbunelui au capacităţi de pînă la 600 t/zi, dar rezultatele obţinute pînă în prezent impun continuarea experimentărilor. Este interesant faptul că la subvenţionarea acestor cercetări participă numeroase companii petroliere, unele dintre instalaţiile-pilot în curs de experimentare fiind amplasate chiar în incinta rafinăriilor de petrol.
Printre procedeele care se află în stadiu mai avansat figurează şi cel de hidrogenare pus la punct de grupul Exon, pe baza căruia se estimează că se va putea realiza o instalaţie industrială în jurul anului 1985. Conform unor estimări preliminare, investiţia specifică va atinge 20 000 dolari pe baril şi zi, iar costul unui baril este apreciat la 20 dolari în preţuri 1976.
Un combustibil sintetic care tinde să prezinte tot mai mult interes îl constituie metanolul, obţinut din gazele de sinteză, preparate tot din cărbune. Dar metanolul din cărbune este încă scump, deşi prezintă o serie de avantaje din punctul de vedere al prevenirii poluării mediului înconjurător.

Experţii apreciază că după anul 1985, pe baza cercetărilor care se desfăşoară într-un ritm susţinut, va deveni posibilă realizarea în condiţii mai avantajoase a combustibililor sintetici lichizi.
În general, se remarcă tendinţa renunţării pe cît posibil la importul de ţiţei de către ţările care deţin zăcăminte de cărbuni, orientînd industria energetică pe combustibili inferiori, chiar dacă această dezvoltare implică eforturi uriaşe în investiţii. Dar problema energiei nu se limitează numai la schimbarea ponderii combustibililor nucleari şi a cărbunilor în balanţa totală de resurse energetice, schimbare care necesită încă cercetări intense şi costisitoare la care, chiar şi în ţările capitaliste, fondurile necesare se acoperă parţial din bugetul statelor respective. De asemenea, problema energiei nu se limitează nici la elaborarea unor tehnologii chimice sau fizico-chimice de prevenire şi combatere a poluării mediului înconjurător. Tot în problema energiei intră şi pilele cu combustibil, care au fost realizate iniţial în cadrul programelor spaţiale.
În cadrul acestor lucrări, care se găsesc în prezent într-un stadiu destul de avansat, trebuie menţionată pila de 4,8 MW cu acid fosforic, care va fi pusă în funcţiune în anul 1978.
Pilele cu combustibil prezintă avantajul că nu poluează mediul înconjurător şi sînt foarte flexibile. Şi dacă prima generaţie de pile necesită hidrocarburi pure drept combustibil, cele din generaţia viitoare se apreciază că vor putea funcţiona cu gaze sau lichide combustibile obţinute din cărbuni.
De asemenea, o mare importanţă au şi acumulatorii electrici. De la acumulatorii pe bază de plumb/acid, zinc/halogen şi alcalini/sulf se apreciază că pînă în anul 1985 se va ajunge la acumulatori ieftini şi de mare capacitate, care vor fi realizaţi pe scară industrială pentru autovehicule electrice.
În deceniul următor în sistemele de obţinere a energiei electrice se aşteaptă de asemenea progrese importante, mai ales în domeniul turbinelor cu gaze la temperaturi foarte înalte şi în domeniul magnetohidrodinamicii.
Obiectivele principale care se urmăresc în aceste domenii sînt îmbunătăţirea randamentului termic şi al sistemelor de transformare a energiei prin creşterea temperaturii de vîrf a ciclurilor termodinamice. Turbinele cu gaze răcite cu aer permit introducerea gazelor la temperaturi de pînă la 1 100°C, dar se speră că în turbine cu gaze răcite cu apă sau în turbine ceramice se va ajunge la posibilitatea de a introduce gazele la temperaturi de peste 1 400°C.
Ciclurile magnetohidrodinamice funcţionează la temperaturi de 2 800°C, şi în prezent se fac eforturi pentru arderea directă a cărbunelui cu injectare de particule de potasiu necesare asigurării stării de plasmă.
Toate aceste aspecte duc la concluzia că industria energetică începe să aibă nevoie în măsură din ce în ce mai mare de tehnologii chimice dintre cele mai complexe.
Începînd cu procesele de desulfurare a gazelor de ardere din termocentralele pe cărbuni şi cu problemele legate de valorificarea cenuşelor rezultate şi continuînd cu gazeificarea cărbunilor sau cu hidrogenarea lor în vederea obţinerii de combustibili lichizi, ingineria chimică trebuie să rezolve în continuare problemele legate de pilele de combustie şi de acumulatorii de mare capacitate, precum şi de unele probleme legate de funcţionarea turbinelor de foarte înaltă temperatură sau de sistemele magnetohidrodinamice.
În această situaţie, după ce industria chimică a pus la dispoziţia electronicii materialele ultrapure necesare realizării unor produse neimaginate cu numai cîteva decenii în urmă, în prezent este chemată să contribuie printr-un aport de concepţie la dezvoltarea producţiei de energie pe plan mondial introducînd în industria energetică noi procedee şi metode ale ingineriei chimice.

tehnico-științifice

Un nou aditiv pentru dezincrustare

Societatea Ciba-Geigy a studiat și a pus la punct, în colaborare cu United Kingdom Atomic Energy, fabricarea unui aditiv nou utilizat pentru dezincrustarea instalațiilor de desalinare a apei de mare, comercializat sub denumirea de Belgard EV. Cercetările în comun au început în 1968, produsul obținîndu-se industrial în 1976, după o verificare prealabilă și de lungă durată în instalațiile de desalinare din Insulele Canare și Orientul Mijlociu. Produsul este un polimer al acidului carboxilic și face parte din clasa substanțelor utilizate ca inhibitori de coroziune, biocizi sau agenți de control.
Spre deosebire de polifosfați, care se pot folosi pînă la 90°C, Belgard EV se utilizează la temperaturi de peste 121°C, fără să ridice probleme de coroziune.

Squalina sintetică

Societatea niponă Japan Lion Fats and Oils va începe în curînd producția de squalină sintetică, utilizînd o tehnologie proprie, care pornește de la α-olefine. Produsul natural se extrage din ficatul rechinilor și este cu 20—30% mai scump decît squalina sintetică. Aceasta se utilizează la obținerea produselor cosmetice de calitate superioară și ca lubrifiant pentru temperaturi foarte joase, care ajung la —60°C.

Un nou procedeu pentru obținerea acidului tereftalic

Rhône-Poulenc și Phillips au studiat și au pus la punct în comun o metodă pentru obținerea acidului tereftalic de puritate mare necesar industriei de fibre, utilizînd ca materie primă toluenul. Procedeul, denumit P.R.P., reprezintă o modificare a reacției cunoscute de încălzire a benzoatului de potasiu la temperatură ridicată, cînd are loc migrarea grupelor carboxil, cu formarea tereftalatului și a benzenului.
Acidul benzoic este obținut în mod normal prin oxidarea toluenului. Un aspect nou al procedeului îl constituie faptul că permite realizarea lui în proces continuu, cu reciclarea potasiului, foarte important din punct de vedere economic.
Există în funcțiune o instalație semiindustrială lîngă Lyon, ceea ce va permite trecerea la realizarea uneia de mare capacitate.

Un nou procedeu de producere a oligopeptidelor

Sagami Chemical Research Centre din Japonia a pus la punct o tehnică nouă care utilizează enzimele pentru producerea oligopeptidelor. În comparație cu procedeul clasic, chimic, noua metodă permite reducerea simțitoare a costurilor.
În afară de utilizările curente în industria farmaceutică, în prezent, se fac cercetări pentru extinderea folosirii oligopeptidelor ca aditivi alimentari sau ca produse chimice pentru agricultură.

Fabrici plutitoare de amoniac

Dintr-un studiu întocmit în cadrul Universității John Hopkins din Washington a reieșit că se pot construi uzine plutitoare de amoniac, energia electrică necesară fiind produsă de către curenții de convecție de adîncime, iar hidrogenul prin electroliza apei.
Raportul menționează că pînă în anul 1981 se poate construi o astfel de navă, care să demonstreze posibilitatea obținerii energiei electrice pe o asemenea cale, iar între anii 1982 și 1986 pot fi operaționale 21 vase plutitoare, care să producă 500 MW/zi și 586 000 t/an amoniac.
În ceea ce privește amplasarea acestora, studiul arată că în Oceanul Pacific și Oceanul Atlantic există șase zone unde pot să-și desfășoare activitatea asemenea vase.
S-au avut în vedere și alte procese mari consumatoare de energie, cum ar fi fabricarea hidrogenului și aluminiului, dar s-a ajuns la concluzia că obținerea amoniacului ar aduce imediat beneficii mari, contribuind totodată la reducerea considerabilă a consumului de gaze naturale din S.U.A.

Procedeul Bi-Gas de gazeificare a cărbunelui

În S.U.A., la Center Township-Pennsylvania, a început construirea celei de-a treia instalații-pilot pentru gazeificarea cărbunelui. Ea va lucra după procedeul BI-GAS al firmei Lurgi.
Conform proiectului, aceasta va prelucra zilnic 120 t cărbune, pentru a produce circa 70 000 Nm^3 gaze cu putere calorică mare.
Metoda aplicată, de altfel, prima studiată și pusă la punct de Lurgi, cuprinde și o fază de metanizare. Procesul în care se lucrează la presiune ridicată, include două faze: o amestecare intimă a cărbunelui cu oxigen, urmată de combustia acestuia în prezență de vapori de apă. Pentru a crește eficiența procesului, sînt necesare viteze mari de transport al amestecului fluid.

•cooperare-dezvoltare

Dow Chemical Japan a publicat unele date în legătură cu investițiile pe care urmează să le înceapă în anii 1977 și 1978 în prefectura Aichi, pe coasta centrală Kimura. Acestea au în vedere realizarea unei fabrici de rășini vinilesterice, cu o capacitate de 1 800 t/an, ce urmează să se extindă la 3 000 t/an. De asemenea, pînă la sfîrșitul anului 1978 sau începutul lui 1979 va da în funcțiune o instalație de polioli cu o capacitate anuală de 30 000 t. Investițiile totale sînt estimate la 40 mil. dolari.

★

În Republica Federală Germania, la Marl, lîngă Autumn, Gaf-Hüls Chemie va construi o nouă fabrică de butandiol. Aceasta va avea o capacitate anuală de 30 000 t 1,4-butandiol, care va satisface necesarul pe piața europeană.

★

Societatea turcă Keban intenționează să construiască în colaborare cu un partener străin o instalație de bicromat care să intre în funcțiune la sfîrșitul anului 1978. Inițial, aceasta va avea o capacitate anuală de 10 000 t, urmînd ca ulterior să se dubleze. Investițiile se vor ridica la 100 mil. lire turcești, din care 60 mil. ar reprezenta credit sub formă de engineering, echipament și know-how. Produsul finit se va utiliza în tăbăcărie și în industria pigmenților.

★

În cadrul planului cincinal, Republica Populară Bulgaria va investi în industria petrochimică între 700 și 800 mil. leva. Se are în vedere dezvoltarea cu precădere a materialelor plastice, care vor ajunge în 1980 la 400 000 t/an, și a cauciucului sintetic, care se va produce într-o cantitate de 45 000 t/an. Proiectul prevede realizarea unor noi fabrici în cadrul Combinatului de la Burgas, unde se vor fabrica în total 250 000 t/an polipropilenă, polietilenă și oxid de etilenă, și a unei instalații de 120 000 t/an parafine lichide.

★

În Uniunea Sovietică se prevede realizarea la Armansk, R.S.S. Ucraineană, a uneia dintre cele mai mari fabrici de bioxid de titan din lume, care va lucra după procedeul sulfuric. Fabrica va produce anual 100 000 t, iar pentru realizarea acesteia sînt necesare 100 mil. lire sterline. Darea în funcțiune va avea loc în 1981.
În cadrul aceluiași combinat, există în funcțiune o instalație de 30 000 t/an, care aplică metoda sulfurică, construită de Techni-

mont după tehnologia livrată de Societatea Montedison.

★

În Republica Socialistă Cehoslovacă a intrat în funcțiune, în a doua jumătate a anului 1976, fabrica de alfanaftol din cadrul Combinatului de la Usti. Produsul finit se va utiliza la obținerea coloranților și a unor produse pentru agricultură, reducîndu-se astfel importul din vest.

★

Societatea de stat Etibank din Turcia a început construcția, la Bandirma, a unei mari fabrici de acid boric, care va avea o capacitate anuală de 100 000 t și va lucra după un procedeu continuu. Partea cea mai dificilă a proiectării a constituit-o asigurarea unui control riguros al calității produsului. O parte din echipament, cum ar fi: morile de măcinare, filtrele și centrifugele, se vor importa din Anglia. Intrarea în producție este prevăzută pentru 1979.

★

Societatea Texasgulf a dat în funcțiune la sfîrșitul anului 1976 o instalație de 1 mil. t/an sodă calcinată. Investițiile, care s-au ridicat la 150 mil. dolari, au inclus dezvoltarea minei de carbonat de sodiu minereu, fabrica de sodă calcinată și utilitățile necesare.
Se afirmă că se poate ușor mări capacitatea la 2 mil. t/an, rezervele totale de materie primă atingînd circa 176 mil. t/an ceea ce permite realizarea unei producții mari un timp îndelungat. Fabrica prelucrează anual 1,8 mil. t minereu.

★

În Venezuela, la El Tablazo, a început construcția primei instalații din țară pentru fabricarea anuală a 30 000 t alcool izopropilic. Aceasta este realizată de către societatea mixtă Instituta Venezolano de Petroquimica (I.V.P.) și Toyo Soda Manufacturing. Investițiile totale sînt apreciate la 6 miliarde yeni. Darea în funcțiune va avea loc în 1979.
Materia primă, propilena, va fi asigurată de I.V.P., care o obține pe aceeași platformă.
O parte din produsul finit va fi utilizat în țară, pentru fabricarea acetonei, iar restul se va exporta în Peru, Columbia și Ecuador.

★

La Ranipet, lîngă Madras, India, a intrat în funcțiune prima instalație din țară care produce anhidridă ftalică după tehnologia von Heyden.
Sucursala din India a Societății Davy Powergas a asigurat proiectarea de detaliu și cea generală, asistență la construcție și montaj, precum și la punerea în funcțiune.
Fabrica are o capacitate de 6 000 t/an și a costat 50 mil. rupii.

★

Întreprinderea de comerț exterior Techmaișmport din U.R.S.S. a semnat un contract cu firma Kloekner privind livrarea unei fabrici complete pentru producerea a 60 000 t/an anhidridă ftalică. Aceasta urmează să fie gata pînă la sfîrșitul anului 1978. Plata se va face prin corporația Soiuzpromexport și Soiuzchimexport în produse finite, și anume 5 000 t/an anhidridă ftalică și 2 500 t/an acid fumaric, timp de zece ani, și 10 000 t/an uree, livrată în perioada 1981—1990.

★

Grupul suedez Gränges a încheiat un acord de cooperare cu agenția de stat Petromin din Arabia Saudită pentru prospectarea în comun a rezervelor mari de rocă fosfatică, (estimate la 150—300 mil. t) existente în nordul țării.
Testele efectuate în cadrul laboratorului de la Strasso, Suedia, al grupului Gränges au arătat că printr-o prelucrare adecvată rezultă concentrate de calitate superioară. Lucrările vor continua în comun. Ambele organizații vor investi 1,5 mil. lire sterline pentru explorări miniere și studii de fezabilitate. Pe baza rezultatelor obținute, se va trece la formarea unei societăți miniere mixte care se va ocupa de exploatarea și producerea concentratelor de fosforită, inclusiv de căile de acces și transport.

★

Societatea niponă Toyo Soda, una dintre marii producători de compuși cu brom utilizați în agricultură, în special dibrometilenă (EDB), sau ca ignifuganți, are în construcție, la Nanyo, Japonia, o instalație în care se va fabrica un nou produs, și anume decabromodifenileter (DBGE), utilizat ca aditiv pentru ignifugarea materialelor plastice. Aceasta va intra în funcțiune în acest an, la o capacitate de 600 t. Investițiile au fost mai mici de 100 mil. yeni, datorită faptului că s-a adaptat și completat o instalație existentă, care producea compuși cu brom pentru agricultură.

★

Filiala Gulf Design a societății Badger America a obținut din partea firmei braziliene Valefertil un contract pentru construirea, în cadrul Combinatului de îngrășăminte de la Uberaba, Statul Minas Gerais, Brazilia, a două fabrici una de superfosfat triplu și alta de fosfat monoamoniacal, fiecare cu o capacitate anuală de 165 000 t P_2O_5.
Investițiile sînt apreciate la 16 mil. dolari și urmează să se realizeze pînă la sfîrșitul anului 1978.
Roca fosfatică pentru acest complex va fi adusă de la Tapira, fiind transportată sub formă de suspensie printr-o conductă lungă de 120 km.

★

Honshu Chemical din Japonia a început fabricarea ortocrezolului sintetic, utilizînd un procedeu nou, bazat pe fenol și metanol. Producția este de 12 000 t/an. Necesarul intern pentru rășini epoxidice, parfum și chimicale pentru agricultură fiind de circa 8 400 t/an, restul este disponibil pentru export.

★

În Anglia, la Leith, Societatea CJB construiește pentru SAI, pe baza unui contract semnat cu aceasta, o instalație pentru fabricarea azotatului de amoniu granulat, care va lucra după procedeul Nitram al firmei I.C.I. Intrarea în funcțiune va avea loc la sfîrșitul anului 1978.

★

În cadrul complexului de la Wesseling (R.F.G.), aparținînd Societății UBRK, se prevede realizarea unei mari unități, care va produce etilbenzen și stiren monomer după o tehnologie pusă la punct în comun de către Monsanto și Lummus. Se are în vedere aplicarea ultimelor îmbunătățiri aduse fazei de alchilare pentru producerea etilbenzenului și dehidrogenarea acestuia.
În comparație cu tehnologiile existente, aceasta are ca efect reducerea consumului de energie odată cu creșterea randamentului de obținere a stirenului.

★

Societatea Stauffer Chemical a dat în funcțiune, în cadrul complexului său de produse speciale de la Gallipolis Ferry — Virginia de Vest S.U.A., o nouă instalație pentru derivați de fosfor. În acest fel se va dubla producția de triclorură și oxiclorură de fosfor.

★

La Anvers — Belgia a început construcția fabricii de tribunil, un nou erbicid selectiv, utilizat pentru tratarea profilactică a cerealelor.
Instalația, care urmează să fie gata în 1978, are o capacitate anuală de 3 000 t și va costa 200 mil. franci belgieni.

★

La Ponce, Puerto-Rico, TCP Industries — New York și Jacobs Constructors Co. din Puerto-Rico construiesc în comun o unitate pentru fabricarea rezorcinolului.
Investițiile totalizează 18 mil. dolari și se vor realiza pînă la jumătatea anului 1978.

★

În Austria, în cadrul rafinăriei de la Schwechat a Societății OMV, este în curs de montaj de către firmele Lurgi și KTI, o fabrică care va produce anual 320 000 t etilenă.
Investițiile, în valoare de 3 miliarde șilingi, se vor finaliza pînă în 1979.
Instalația este astfel realizată încît să poată folosi fie produse nafta, fie gaze petroliere.
Produsul finit se va utiliza în cadrul complexului Danubia la obținerea polietilenei de densitate joasă.

* * *

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ.

O celulă de concentrație cu brom intercalat în grafit. Intercalarea bromului în grafit are loc în mod spontan la contactul bromului cu grafitul la temperatura camerei. Compusul C_8Br format apare la difracția de raze X ca format dintr-o suprapunere de straturi alternative de cărbune și brom (dizolvat într-o matrice solidă de grafit), cu o mărire importantă a volumului grafitului. Grafitul cu brom astfel intercalat poate juca rolul electrozilor într-o pilă de concentrație. Se poate obține un voltaj de ordinul a 50 mV cu un gradient termal de 60—75°C situat în domeniul 0—100°C. Celula poate funcționa în mod continuu, dacă se lasă să distile bromul de la electrodul cu nivel ridicat de activitate către electrodul cu nivel scăzut.

Lalancette, J. M. și Roussel, R., Can. J. Chem., **54**, nr. 22, 1976, p. 3541—3544.

Spectrele electronice și structura electronică ale complecșilor 7,7,8,8-tetracianochinodimetanului (TCNQ). Prin metoda transmisiei au fost măsurate spectrele electronice ale unor complecși ai TCNQ, folosind un singur cristal. Spectrele sînt interpretate în termeni ai transferului de sarcină dintre speciile TCNQ și tranzițiile locale ale TCNQ și moleculele donor. Se arată că structura electronică a cristalului poate fi dedusă din măsurători spectrale.

Tanaka, J., Tanaka, M., Kawai, T., Takabe, T. și Maki, O., Bull. Chem. Soc. Japan, **49**, nr. 9, sept. 1976, p. 2358—2373.

Diferite specii de hidrogen chemiosorbit pe Ni-Raney studiate prin spectroscopie neelastică de neutroni. S-a studiat chemiosorbția hidrogenului pe Ni-Raney cu ajutorul spectroscopiei neelastice de neutroni, la energii de transfer înalte. Principalele nivele de vibrație, la 120 și 140 meV, sînt interpretate ca fiind produse de specii chemiosorbite prin mai multe legături. Banda slabă de la aproximativ 280 meV, suprapusă peste armonica de la 140 meV, poate fi atribuită vibrației liniare în legătură Ni—H. Această interpretare este susținută de spectrele optice ale hidrurilor metalelor de tranziție, cu structură cunoscută.

Renouprez, A. J., Fouilloux, P. și Coudurier, G., J. Chem. Soc., Faraday I, **73**, nr. 1, ian. 1977, p. 1—10.

Studii de rezonanță electronică de spin ale autooxidării hidrazinei, hidroxilaminei și cisteinei, catalizată de complecși chelatici de cobalt (II) cu 3, 10, 17, 24-tetrasulfoftalocianina. Combinațiile complexe ale cobaltului cu 3,10,17,24-tetrasulfoftalocianina de tipul [Co(tspc)] posedă activitate catalitică importantă. Astfel, ele catalizează autooxidarea hidrazinei la $pH > 12$, cu formarea probabilă a unui complex ternar de $[Co^{II}$ (tspc)] conținînd hidrazină și oxigen. Autooxidarea hidroxilaminei este de asemenea catalizată de combinația complexă studiată, la $pH > 10$, cu formare de azot, protoxid de azot și nitrit. Numai la oxidarea cisteinei la cistină s-a putut pune în evidență existența formei reduse $[Co^{I}$ (tspc)]$^-$ Măsurătorile de rezonanță electronică de spin au fost efectuate în soluții apoase cu gheață.

Cookson, D., Smith, T. D., Boas J. F. Hicks, P. R. și Pilbrow, J. R. J. Chem. Soc., Dalton Trans, nr. 2, 1977, p. 109—114.

Dimerizarea oxidativă cu catalizator de paladiu a combinațiilor aromatice. Dimerizarea oxidativă a combinațiilor aromatice, cu formare de derivați difenilici, realizată cu cantități stoichiometrice de combinații de paladiu (II) ($\frac{1}{2}$ mol $PdCl_2$ la 1 mol) și descrisă pentru prima oară în 1964, poate avea loc și printr-o acțiune catalitică. Astfel, prin reoxidarea paladiului în stare de oxidare inferioară, format intermediar, se poate atinge un raport de 200 mol diaril pentru 1 mol paladiu. Utilizarea complexanților, ca ß-dicetonele, s-a dovedit foarte indicată. Sub presiuni de oxigen de circa 25 atm, reacțiile au loc catalitic chiar și fără cocatalizatori. În articol este explicat pe scurt mecanismul reacțiilor dimerizării directe și indirecte.

Krause, H. W., Selke R. și Pracejus, H., Z. Chem., (Leipzig), **16**, nr. 12, dec. 1976, p. 465—477.

Determinarea catalitică a urmelor de cupru. Este descrisă adaptarea reacției binecunoscute $S_2O_8^{2-} + 2\,I^- \rightarrow I_2 + 2\,SO_8^{2-}$ la determinarea cantitativă a Cu prezent în concentrații foarte mici. Efectul catalitic al ionilor Cu^{2+} asupra vitezei reacției de mai sus este utilizat în determinarea concentrației ionilor de Cu^{2+}. Se prezintă curba de etalonare timp (s)- concentrație Cu^{2+} (10^{-4} mol/l). precum și procedura.

Bartis, J. T. și Wiesenfeld, J. R., J. Chem. Educ., **53**, nr. 10, oct. 1976, p. 666—667.

INGINERIE CHIMICĂ

Metodă pentru calculul dimensiunilor turnurilor de răcire și pentru estimarea costului și performanței acestora. Pe baza prelucrării datelor privind 53 de turnuri de răcire, autorul elaborează o metodă nouă, rapidă și precisă, pentru estimarea greutății, volumului, numărului de celule, capacitatea motorului și prețul turnului de răcire. Rezultatele obținute sînt prelucrate statistic, indicîndu-se ecuația de corelație, deviația standard și coeficientul de regresie. Metoda este aplicată prin două exemple.

Uchiyama, T., Hydrocarbon Processing, **55**, nr. 12, dec. 1976, p. 93—96.

Alegerea tipului optim de cristalizor. Se prezintă o clasificare generală a tipurilor de cristalizoare industriale utilizate în prezent în industria chimică și date comparative asupra caracteristicilor fundamentale ale acestora. Deși, pe baza datelor prezentate, nu este posibilă alegerea tipului optim cu ajutorul unui calculator, se apreciază că ansamblul de caracteristici și performanțe expuse reprezintă o facilitare pentru proiectanți în vederea alegerii cu riscuri minime a tipului de cristalizor cel mai indicat pentru o anumită tehnologie.

Nyvlt, J. Chem. Prům., **26**, nr. 12, dec. 1977, p. 651—657.

O nouă cale pentru proiectarea plăcii tubulare a schimbătoarelor de căldură. Metoda descrisă implică o procedură mai elegantă și reduce timpul de proiectare. Pentru ilustrarea metodei sînt prezentate două exemple de calcul, iar tabelar rezultatele obținute pentru alte 15 cazuri. Grosimea plăcii tubulare pentru fiecare caz rezultată prin aplicarea acestei metode este comparată cu valoarea obținută prin procedura TEMA. Diferența, în procente, este cuprinsă între 0 și 4, 16, iar pentru 11 cazuri este mai mică decît 1,5%.

Malek, R. G., Hydrocarbon Processing, **56**, nr. 1, ian. 1977, p. 163—169.

Presiunea la care trebuie să funcționeze o coloană de fracționare etilenă-etan. Avînd în vedere faptul că separarea etilenei de etan prin superfracționare consumă 38% din totalul sistemului de răcire dintr-o instalație de piroliză, se realizează o examinare critică și cuprinzătoare a necesităților de energie în două ipoteze: fracționare la presiune ridicată și răcire cu un circuit închis de propenă și fracționare la presiune mică și răcire cu un circuit deschis de etilenă. Ambele scheme necesită consumuri de energie aproape egale. Este însă de preferat fracționarea la presiune ridicată cu circuit de răcire închis, deoarece ocolește dificultățile de operare aferente unui circuit deschis. Se prezintă exemple de calcul exergetic pentru schimbul de căldură și pentru compresor.

Kaiser, V., Daussy, P. și Salhi, O., Hydrocarbon Processing **56**, nr. 1, ian. 1977, p. 123—126.

COROZIUNE

Constatări privind fenomenele de coroziune a ţevilor de evaporatoare din industria zahărului. Au fost efectuate experienţe pentru lămurirea cauzelor care provoacă coroziunea evaporatoarelor la fabricile de zahăr şi pentru prevenirea acestor fenomene. S-a constatat că nu există o legătură univocă între compoziţia chimică a ţevilor, respectiv între tehnologia de fabricaţie a lor şi rezistenţa lor la coroziune. Formarea unui strat protector este eficace contra coroziunii, dar în cursul evaporării soluţiilor nu se poate asigura separarea unui strat subţire şi coerent de carbonaţi. Pentru prevenirea coroziunii există trei căi posibile, şi anume: reglarea *p*H-ului soluţiilor de zahăr, utilizarea unor anozi de sacrificiu din magneziu şi folosirea ţevilor din oţeluri cu crom. Prima dintre aceste metode implică anumite modificări constructive greu realizabile. Oportunitatea economică a utilizării oţelurilor cu conţinut de crom este discutabilă, aşa încît cea mai eficace pare să fie mărirea *p*H-ului soluţiilor de zahăr. Întrucît adaosurile de sodă amoniacală — nu au dat rezultatele dorite, în articol se propune adăugarea de hidroxid de sodiu, sub un control continuu al *p*H-ului.

Kovács, K. şi Lakatos, L., Korróziós Figyelö, **16**, nr. 6, iun. 1976, p. 225—230

CHIMIE ANORGANICĂ

Obţinerea la temperaturi joase a unor compuşi ai bioxidului de zirconiu şi ai bioxidului de hafniu. Prin reacţii de dublu schimb dintre hidroxizii de zirconiu şi hafniu cu soluţiile de hidroxizi şi de săruri de magneziu, calciu, stronţiu, bariu, aluminiu şi lantan, s-au obţinut hidroxizi micşti, cu un conţinut de 20—40% $Me(OH)_2$ şi $Me(OH)_3$ S-a cercetat succesiunea transformărilor de fază a amestecurilor amorfe obţinute, prin încălzire, în soluţii solide pe bază de zirconiu şi hafniu şi în zirconaţi sau hafnaţi ai elementelor alcalino-pământoase. Produsele sinterizate se utilizează în ceramică, metalurgia pulberilor, cataliză.

Saharov, V. V., Savenko V. G., Korovin, S. S. şi Fedosov, A. P., Him. him. tehn., **19**, nr. 12, dec. 1976, p. 1817—1819.

Izomorfismul carbonaţilor de stronţiu şi calciu şi transformările de fază ale soluţiilor solide formate de aceştia. S-au delimitat domeniile de formare a soluţiilor solide limitate şi nelimitate din sistemul $SrCO_3$—$CaCO_3$, care cristalizează în structuri de aragonit şi calcit. S-a stabilit că în decursul reacţiei de coprecipitare a carbonaţilor din sistemul studiat, la început cristalizează fazele de tip calcit, iar spre sfîrşitul reacţiei — cele de tip aragonit. S-au determinat temperaturile şi succesiunea transformărilor de fază care au loc în timpul încălzirii soluţiilor solide din sistemul $SrCO_3$—$CaCO_3$ la temperaturi pînă la 1000°C şi s-a construit diagrama de echilibru corespunzătoare.

Bolşakov, A. F., Basina, A. G. şi Abalduev, B. V., Him. him. teh., **19**, nr. 12, dec. 1976, p. 1827—1830.

Reducerea sulfaţilor de către hidrogen. În completarea cercetărilor asupra reducerii $CuSO_4$ cu ajutorul hidrogenului s-a întreprins un studiu şi asupra altor sulfaţi cu următoarele rezultate: 1) reducere la o valenţă inferioară: $CuSO_4$, $HgSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$; 2) reducere la metal: Cu_2SO_4, Ag_2SO_4; 3) reducere la sulfură: $NiSO_4$, $CoSO_4$, $CdSO_4$, $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, ca şi sulfaţii metalelor alcaline; 4) formare de oxizi: $Al_2(SO_4)_3$, $MgSO_4$, $BeSO_4$; 5) amestec de oxizi şi de sulfuri: $FeSO_4$, $MnSO_4$, $ZnSO_4$, $PbSO_4$ (la temperatură de peste 800°C sulfatul de plumb este redus pînă la plumb metalic). Dintre sulfaţii de cupru, argint şi plumb, care sînt reduşi pînă la metal, cel mai interesant este $CuSO_4$ care este redus la temperatura de 350°C. Articolul cuprinde modul de lucru şi curbele de temperatură cu produsele rezultate prin reducere, identificate cu ajutorul difracţiei de raze X.

Fathi, Habashi, Shaheer, A. K. şi Kim Vo Van, Can. J. Chem., **54**, nr. 23, 1976, p. 3646—3650.

Cercetări privind obţinerea elementelor pămînturilor rare din apatite de Kola. Se prezintă rezultatele cercetărilor privind precipitarea fosfaţilor pămînturilor rare din soluţiile rezultate după atacul apatitelor de Kola cu HNO_3, urmată de separarea prin cristalizare a excesului de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ şi defluorare parţială, precum şi din acidul fosforic de extracţie. Metoda se bazează pe tratarea soluţiilor în autoclave, la temperatură de 200—210°C şi la o presiune de circa 20 atm; soluţiile obţinute conţin 0,5% Ln_2O_3, iar acidul fosforic de extracţie — 0,11% Ln_2O_3. În urma tratamentului aplicat s-au obţinut precipitate cu un conţinut de 40—50% Ln_2O_3, corespunzătoare unui randament de precipitare de 80—90%.

Kijkowska, R., Sarnowski, M. şi Baran, K., Przem. Chem. **55**, nr. 12, dec. 1976, p. 608—610.

Formarea de complecşi ai magneziului, zincului şi cadmiului cu arsenazo III. Articolul cuprinde studiul spectrofotometric al reacţiilor magneziului, zincului şi cadmiului cu arsenazo III. Formarea combinaţiilor complexe a fost studiată cu ajutorul unei metode bazate pe relaţia: $A = f(pH)$. Au fost utilizate soluţii echimoleculare, ca şi soluţii conţinînd un slab exces de ioni metalici. În cazul combinaţiilor complexe de Mg şi Zn s-a considerat o singură reacţie, pe cînd în cazul cadmiului sînt admise două reacţii succesive. Au fost calculate constantele de echilibru şi de stabilitate. Datele obţinute sînt importante pentru aplicaţiile analitice ale combinaţiilor studiate.

Michaylova, V., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **90**, nr. 2, 1976, p. 111—118.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Procedeele de obţinere şi caracteristicile fizico-chimice ale azotatului şi sulfatului mixt de amoniu. Azotatul-sulfatul de amoniu (ASA) cu un conţinut de 26—30% azot se fabrică în ultimii ani de mai multe firme, fiind caracterizat printr-o serie de proprietăţi valoroase, ca: o tendinţă redusă de aglomerare; un conţinut de azot mai ridicat decît al sulfatului de amoniu; un consum mai scăzut de acid sulfuric pe unitatea de azot decît cel necesar pentru producerea sulfatului de amoniu. Se descriu principalele procedee industriale utilizate în prezent pe plan mondial pentru producerea ASA. Se prezintă instalaţia experimentală folosită în cercetările efectuate în R.P. Polonă şi se caracterizează produsul obţinut.

Turlej, J., Przem. Chem., **55**, nr. 12, dec. 1976, p. 611—614.

Analiza proceselor din secţia de neutralizare în producţia de îngrăşăminte de tipul NPK-A. S-au cercetat procesele care intervin în fabricarea îngrăşămintelor complexe NPK pe bază de amofos (NPK-A), în vederea obţinerii unor produse cu un conţinut maxim de P_2O_5 hidrosolubil. S-a efectuat bilanţul entalpiei procesului de neutralizare şi s-a determinat valoarea căldurii totale de neutralizare, care reprezintă — 19,62 $kcal \cdot mol^{-1}$ NH_3. În urma determinării caracteristicilor reologice a soluţiei, s-a stabilit că viscozitatea maximă a acesteia în decursul neutralizării corespunde unei valori a *p*H-ului în jur de 2,40. La $pH = 2,60$ are loc o reacţie endotermică, care are drept consecinţă o scădere rapidă a solubilităţii P_2O_5 în apă şi legarea chimică a apei din soluţii de produsele finale.

Sulc, J., Chem. Prům., **27**, nr. 1 ian. 1977, p. 2—4.

Sistemul monofosfat de amoniu-monoetanolamină-apă la 25°C. În ultimul timp s-a extins utilizarea monoetanolaminei drept component al sistemelor de îngrăşăminte complexe. Folosind metoda solubilităţilor izoterme, autorii au studiat sistemul ternar $NH_4H_2PO_4$—$NH_2C_2H_4OH$-H_2O la 25°C. S-a stabilit că în sistemul cercetat, în afară de $NH_4H_2PO_4$, în faza solidă se separă sărurile duble

de compoziția: $NH_4 \cdot H_2PO_4 \cdot NH_2C_2H_4OH$ și $2NH_4H_2PO_4 \cdot 3NH_2C_2H_4OH$. Sărurile duble au fost separate din sistem și caracterizate prin metode analitice, termogravimetrice și roentgenografice.

Nabeiv, M. N., Isabaeva, Z. și Saibova, M. T., J. Neorg. Him., **21**, nr. 12, dec. 1976, p. 3355—3358.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Catalizator de metanare eficient la temperatură ridicată. Există catalizator pentru reacția de metanare a gazelor derivate din prelucrarea cărbunilor, care arată activitate și stabilitate satisfăcătoare pentru efectuarea reacției pînă la 700°C. Acest catalizator poate fi utilizat și pentru producerea de abur prin realizarea metanării (reacție exotermă) la temperaturi ridicate. Se descrie procesul de metanare întrebuințînd ca materie primă gaze obținute prin gazeificarea cărbunilor (purificate), care după desulfurare și injecție de abur, sînt supuse metanării în trei reactoare în serie. Conținuturile inițiale de CO, CO_2, H_2 și CH_4 sînt (%vol): 31,14; 24,66; 42,91 și 0,08. În final se ating următoarele compoziții (în aceeași ordine): 0,34; 62,70; 5,83 și 29,13. A fost stabilită o evaluare a catalizatorului și sînt prezentate grafic profilurile de temperatură în fiecare dintre cele trei reactoare de metanare.

Woodward, C., Hydrocarbon Processing, **56**, nr. 1, ian. 1977, p. 136—138.

CHIMIE ORGANICĂ

O nouă sinteză a derivaților cu nucleu chinolinic. Reacția Vilsmeier asupra 1-metil-2-indolinonei este indicată în articol ca o nouă metodă directă de sinteză a derivaților chinolinei. Metoda constă în adăugarea în reactivul Vilsmeier, sub agitație și la temperatura de 10°C, a patru g de 1-metil-2-indolinonă dizolvată în 20 ml de $CHCl_3$. După patru ore de fierbere se răcește, se adaugă 10 ml de $POCl_3$ și se mai fierbe încă trei ore. Se aduce totul la sec și se adaugă apă cu ghiață. Se formează cu încetul un precipitat, care se prinde pe un filtru și se recristalizează din etanol. Se obțin astfel 4,2 g de 1-metil-3-clor-2-chinolonă. A fost studiat spectrul în infraroșu și spectrul de rezonanță magnetică nucleară de înaltă rezoluție al produsului obținut.

Andreani, A. Bonazzi, D. și Rambaldi, M. Boll. Chim. Farm., **115**, nr. 10, oct. 1976, p. 732—733.

Mecanismul ciclizării unor derivați cicloocteniliden ici catalizată de trifluorura de bor. S-a studiat trecerea etilciclo-oct.-4-enilidenacetatului în 1-fenilbiciclo (3,3,1) nonan-9-carboxilat de etil și acidul corespunzător cu ajutorul complexului eter-trifluorură de bor în benzen. Pe baza rezultatelor obținute, autorii dau o explicație a acestui mecanism. Au fost sintetizați etil (1-fenilciclo-oct-4-enil) acetatul și etil-5-fenilciclo-octilidenacetatul și s-au studiat separat reacțiile acestor combinații cu eter-trifluorura de bor în benzen, stabilind că în nici unul din cazuri nu are loc formarea unor produse intermediare.

Atkinson, R. S. și Green, R. H., J. Chem. Soc. Perkin Trans., nr. **23**, 1976, p. 2457—2462.

Studii asupra sintezei compușilor heterociclici. O nouă cale de obținere a benzo [a]chinolizinelor. În cadrul studiului asupra sintezei emetinei, care posedă o activitate biologică importantă, s-au pus la punct numeroase metode de obținere a benzo [a]chinolizinelor. Încălzind 3,4-dihidro-6,7-dimetoxi-1-metilizochinolina cu anhidridă crotonică în piridină s-a obținut 3,4,6,7-tetrahidro-9,10-dimetoxi-4-metilbenzo [a]chinolizin-2-ona împreună cu 2-crotonoil-1,2,3,4-tetrahidro-6,7-dimetoxi-1-metilenizochinolina și N-(2-octil-4,5-dimetoxifenetil)crotonamida. Cele trei combinații au fost separate prin cromatografie pe coloană de alumină. Încălzind izochinolina cu anhidridă glutaconică în piridină se obține 1,6,7,11b-tetrahidro-9,10-dimetoxi-11b-metilbenzo[a]chinolizin-4-ona.

Tetsuji, Kametani, Hirofumi, Terasawa și Masataka Ihara, J. Chem. Soc., Perkin Trans., nr. 23, 1976, p. 2547—2550.

Descompunerea termică a dimetileterului în prezența oxidului de azot. S-a studiat efectul adiției de NO în descompunerea termică a dimetileterului la 500°C. Viteza de piroliză scade clar cînd cantitatea de NO este mică, dar crește liniar la cantități mai mari de NO. Produsele principale de reacție sînt: CH_4, CH_2O, CO, H_2O și N_2. În cantități mici se formează H_2, N_2O și C_2H_6. Se discută schema cinetică și se determină raportul unor constante de viteză.

Tadsa, K., Imai, N., Inaba, T. și Kubokawa, Y., Bull. Chem. Soc. Japan, **49**, nr. 9, sept. 1976, p. 2403—2406.

Catalizatori eterogeni pentru oxidarea în fază lichidă a alchenelor. 1. Activitatea catalizatorilor cu vanadiu în oxidarea ciclohexenei. S-au studiat activitățile catalitice ale diferiților oxizi binari conținînd vanadiu în oxidarea ciclohexenei în fază lichidă, în comparație cu activitățile catalitice ale oxizilor unui component și acetilacetonați solubili ai metalelor. Reacția are loc la 60°C, în soluție de benzen. În prezența catalizatorilor cu vanadiu hidrocarbura se autooxidează și se epoxidează. Dintre catalizatorii binari, V-Cr și V-Mo arată activitățile specifice cele mai ridicate. Mecanismul epoxidării a fost confirmat prin reacția ciclohexenei cu hidroperoxid de terț-butil în prezența catalizatorului V-Cr.

Takehira, K. și Ishikawa, T., Bull. Chem. Soc. Japan, **49**, nr. 9, sept. 1976, p. 2351—2357.

Dehidroclorurarea pentacloretanului cu ajutorul unei suspensii apoase de hidroxid de calciu. Viteza reacției de dehidroclorurare a pentacloretanului în medii organice și eterogene are loc conform cineticii de reacție de ordinul doi. Într-un sistem eterogen (suspensie apoasă de $Ca(OH)_2$), viteza de reacție depinde într-o mare măsură de condițiile hidrodinamice ale procesului (intensitatea agitării și realizarea contactului între faze). Creșterea temperaturii duce la activarea energiei reacției eterogene:

$$C_2HCl_5 + OH^- \rightarrow C_2Cl_4 + Cl^- + H_2O$$

la o valoare $\triangle E = 15{,}55$ kcal·mol^{-1}.
Au fost determinate constantele vitezelor de reacție pentru diferite sisteme experimentale și s-au dedus ecuațiile care pot servi la proiectarea reactoarelor și la determinarea condițiilor optime de reacție.

Roh, Z. și Vraný, J., Chem. Prům., **27**, nr. 1, ian. 1977, p. 10—15.

Hidrogenarea cantităților mici de acetilenă pe catalizatori de cupru și de nichel. Purificarea alchenelor și dienelor de acetilenă și omologii acesteia constituie o problemă tehnică de mare actualitate, deoarece industria chimică ridică exigențe din ce în ce mai mari în privința purității produselor folosite drept monomeri. În vederea înlocuirii catalizatorilor scumpi de platină și de paladiu, utilizați pentru reacția de hidrogenare, s-a studiat desfășurarea procesului pe catalizatori mai ieftini — de cupru și de nichel. Reacția de hidrogenare are loc în fază gazoasă, la presiune atmosferică, la temperaturi de 70—170°C. Rezultate optime se obțin cu catalizatori de cupru, în prezența cărora conținutul de acetilenă se poate reduce pînă la 0,001%.

Iukelson, I. I., Kvașnina, S. P. și Gordenin, D. L., Him him. tehn., **19**, nr. 12, dec. 1976, 1835—1839.

Eterii „coroană". Prin denumirea de eteri „coroană" se înțeleg polieterii macrociclici, sintetizați pentru prima dată de C.J. Pedersen (1967). În articol sînt prezentați principalii compuși din această grupă, metode de

sinteză, proprietăți, aplicații. Una dintre aplicațiile acestora este în legătură cu lămurirea mecanismelor de reacție în care participă perechi de ioni.

Knipe, A. C., J. Chem. Educ., 53, nr. 10, oct. 1976, p. 618—622.

Studii privind compușii organici cu fosfor. III. Sinteza și solvoliza diclorurilor de alchilfosfoniu și diclorurilor de alchilfosfotioniu. Sînt prezentate sinteza și solvoliza în două etape a unor dicloruri de alchilfosfoniu, $RP = O(Cl)_2$, unde R = metil, etil, izopropil și terț-butil și a unor dicloruri de alchilfosfotioniu, $RP = S(Cl)_2$, în care R = metil, etil, izopropil. Solvoliza are loc în apă și în alcooli în intervalul de temperatură 255—308 K. Prima etapă a solvolizei este foarte rapidă în comparație cu a doua etapă. Totuși, cele două constante de viteză tind să se apropie ca valoare, odată cu mărirea radicalului alchil. Reactivitatea diclorurii de etilfosfoniu este considerabil mai mare decît a diclorurii de etilfosfotioniu.

Jauhiainen, T. și Lindberg, J. J., Finn. Chem. Lett., nr. 1, 1977, p. 18—21.

Reacția poliepiclorhidrinei cu trimetilamina în soluție apoasă. Polimeri de epiclorhidrină ($\overline{M}_W$ = ~ 800000) au fost transformați, cu trimetilamină în soluție apoasă 40% și la temperaturi ridicate, în polielectroliți de tipul sărurilor cuaternare de amoniu, solubile în apă. În timpul reacției se observă o degradare marcantă a lanțurilor polieterice numai dacă grupele terminale ale polimerului sînt stabilizate prin acetilare și *p*H-ul mediului de reacție este de 9—10. Polielectroliții preparați au fost caracterizați prin viscozitate, cromatografie, grad de cuaternizare, grad de hidroliză și fracționare prin ultrafiltrare.

Pulkkinen, E. și Peräjä, T., Finn. Chem. Lett., nr. 1, 1977, p. 22—27.

Polimerizarea cationică a terpenelor și a stirenului. A fost studiat influența solventului, temperaturii, purității monomerului și apei, asupra randamentului și masei molare a polimerilor obținuți prin polimerizarea catalizată de $AlCl_3$ a stirenului, ß-pinenului, dipentenei, mircenului, α-pinenului. Toți monomerii, cu excepția α-pinenului, se pot transforma în polimeri, cu bune randamente în condiții de lucru potrivite. Tribromura de aluminiu, este tot așa de activă ca și $AlCl_3$ în polimerizarea ß-pinenului în clorură de metilen. Alte terpene prezente ca impurități în ß-pinen micșorează randamentul în poli-ß-pinen.

Sheffer, H. și Luhta, M., Finn. Chem. Lett., nr. 1, 1977, p. 28—30.

PETROCHIMIE

Mărirea producției de etilenă în instalațiile de piroliză prin aplicarea proceselor de hidrogenare. Atunci cînd nu este asigurată desfacerea pentru olefinele obținute ca produse secundare în instalația de piroliză, fracțiunile în care acestea se găsesc se pot hidrogena și recircula în cuptor. Prin aceasta randamentul în etilenă poate crește cu 10%, realizîndu-se economia corespunzătoare de materie primă. Sînt prezentate calcule pentru o benzină ușoară și pentru o motorină, ca materii prime ale pirolizei, în diferite variante de recirculare a fracțiunilor (supuse hidrogenării) C_3 și C_4. Se arată avantajele hidrogenării, se descriu procedeul Vapidrol și experiența dobîndită în condiții de exploatare industrială.

Bronner, C., Derrien, M. și Lassau, C., Hydrocarbon Processing, 56, nr. 1, ian. 1977, p. 131—134.

Influența gradului de transformare a materiilor prime petroliere în prima etapă de oxidare, precum și a compoziției chimice a materiilor prime asupra randamentului de obținere a acizilor dicarboxilici. Pentru sinteza acizilor dicarboxilici s-au folosit două tipuri de materii prime petroliere: parafinice (sub formă de extracte ureice separate din două produse petroliere diferite (fracții de ulei de transformator și fracții de motorină) și neparafinice (fracții formate dintr-un amestec de hidrocarburi naftenice și izoparafinice). Prin metodele analizei statistice s-a stabilit existența unei dependențe liniare între randamentul de obținere a acizilor dicarboxilici și gradul de transformare a materiei prime petroliere în prima etapă de oxidare. Randamentul acizilor este de asemenea influențat de natura materiei prime.

Szalajko, U. și Fiszer, S., Przem. Chem., 56, nr. 1, ian. 1977, p. 20—23.

INDUSTRIE ORGANICĂ. COLORANȚI

Nitrarea selectivă a 5-clor-2-metilanilinei. Se prezintă patru metode fundamentale utilizate pentru nitrarea 5-clor-2-metilanilinei, în vederea obținerii clor-metil-nitroanilinei pentru industria coloranților. Metoda cea mai indicată de obținere a 5-clor-2-metil-4-nitroanilinei se bazează pe nitrarea 4-clor-2-tosilaminotoluenului, într-un amestec de $HN_3 + H_2SO_4$. Reacția este deosebit de selectivă, avînd loc cu un randament de peste 87%. Se descriu aparatura, modul de lucru și metodele analitice utilizate.

Terč, J., Chem. Prům., 26, nr. 12, dec. 1976, p. 641—644.

ANTIDĂUNĂTORI

Noi posibilități de utilizare drept fungicide a compușilor indadionului-1,3. Se descriu metodele de sinteză a unei serii de derivați ai indanodionului-1,3 și ai 2-arilindanodionului-1,3. Compușii obținuți au fost supuși la reacții de nitrare și la reacții cu derivații ß-nitrovinilbenzenului. Toate preparatele obținute s-au testat biologic, pe plante contaminate cu *Phytophthora infestans*. S-a stabilit că produsele de adiție a indadionului cu derivații ß-nitrovinilbenzenului prezintă proprietăți de fungicide sistemice. Activitatea biologică a acestei noi grupe de fungicide depinde de caracterul substituentului și de poziția acestuia în restul arilic.

Kamiński, J., Skupny, A., Stec, M. și Eckstein, Z., Przem. Chem., 56, nr. 1, ian. 1977, p. 23—26.

AGENȚI ACTIVI DE SUPRAFAȚĂ

Substanțe superficial active anionice pe bază de fosfați. Se descriu procedeele de obținere a substanțelor superficial active anionice pe bază de fosfați organici, bazate pe reacția dintre pentoxidul de fosfor și alcoolii grași superiori, nonilfenol, precum și cu derivații polioxietilenici ai acestora. Se prezintă rezultatele cercetărilor efectuate folosind un mare număr de materii prime organice din categoriile arătate și caracteristicile fundamentale ale substanțelor superficial active obținute. Se face o clasificare a compușilor preparați în funcție de proprietățile și utilizările posibile ale acestora.

Perka, J. și Ropuszynski, S., Przem. Chem., 55, nr. 12, dec. 1976, p. 590—592.

CHIMIE ANALITICĂ

Utilizarea coloranților organici sintetici drept reactivi în analiza chimică. O serie de coloranți sintetici sînt utilizați în mod curent în analiza chimică drept indicatori, reactivi de complexare, de precipitare ș. a. Sînt analizate posibilitățile de extindere a sortimentului de coloranți folosiți în scopuri analitice și sînt arătate tipurile de coloranți care se pot utiliza pentru analiza calitativă, volumetrică, fotometrică și spectrocolorimetrică.

Gregorowicz, Z., Kowalski, S. și Górka, P., Przem. Chem., 56, nr. 1, ian. 1977, p. 12—17.

Determinarea etilenglicolului şi a glicerinei prin metoda entalpiometrică directă. A fost pusă la punct o nouă metodă entalpiometrică rapidă pentru determinarea etilenglicolului şi glicerinei, bazată pe oxidarea distructivă a compuşilor analizaţi cu ajutorul ionului periodat. Metoda propusă utilizează o nouă tehnică entalpiometrică denumită „dublă injecţie", care constă în injectarea repetată de două ori a periodatului de sodiu în proba analizată introdusă într-un termostat şi în urmărirea variaţiilor termice a sistemului, comparativ cu o curbă de etalonare.

Volf, R., Stastny, M., Vulterin, J. şi Waldman, M., Chem., Prům., **26**, nr. 12, dec. 1976, p. 648—651.

Studiul cu ajutorul spectrofotometriei de flacără a aliajelor de bismut-antimoniu, cu utilizarea excitaţiei chimioluminiscente şi a metodei standardului intern. Scopul lucrării a fost stabilirea unei metode pentru analiza cantitativă a aliajelor de semiconductori de tipul Bi_xSb_{1-x}, cu ajutorul spectrofotometriei de flacără, a cărui utilizare este în prezent restrînsă în special la analiza substanţelor alcaline, alcalino-pămîntoase şi a unui număr redus de alte elemente. Importantă este determinarea precisă a unor cantităţi de Sb variind între 2% şi 80%. Pînă la un conţinut de 30% Sb, bismutul conţinut în aliaj poate folosi ca standard intern; la conţinuturi mai ridicate trebuie adăugat şi staniu. Din cauza excitării termice insuficiente a Bi, Sb şi Sn s-a folosit excitarea chemioluminescentă în flacără de hidrocarburi. Soluţia pulverizată în flacără se compune din 80% *n*-propanol şi acid clorhidric diluat. Valorile obţinute pentru Sb diferă cu mai puţin de 0,4% faţă de valorile reale.

Henrion, G., Marquardt D. şi Raguse H. D., Z. Chem. (Leipzig), **16**, nr. 12, dec. 1976, p. 477—482.

Determinarea spectrofluorometrică a 2,3-benzfluorenei (11H-benzo / b / -fluorena) în aerul poluat. Între gazele poluante emanate în atmosferă de automobile sau pe alte căi, s-a identificat prezenţa frecventă a 2,3-benzfluorenei (2,3-BF). La iluminare cu radiaţii ultraviolete acest compus emite o lumină puternic fluorescentă. Bazat pe spectrul fluorescent caracteristic, 2,3-BF poate fi uşor determinat în aer cu ajutorul unui spectrofotometru de fluorescenţă. Proprietăţile fluorescente ale 2,3-BF au fost studiate în soluţii de etanol şi pe hîrtie Whatman. Concentraţia 2,3-BF dizolvat în etanol a fost determinată spectrofluorometric în domeniul 10^{-8}—10^{-10} M. S-a pus de asemenea la punct o metodă de determinare a 2,3-BF adsorbită pe hîrtie Whatman, bazată pe efectul de luminescenţă sensibilizat.

Hornyak, I., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **90**, nr. 1, 1976, p. 103—108.

DIVERSE

Asupra reacţiei Zappi aplicată la substanţele mirositoare. Pentru identificarea formelor enolice în substanţele mirositoare se utiliza clorura ferică. Acest reactiv nu este însă specific deoarece reacţionează cu un număr destul de important de alte combinaţii. Mai indicat pentru scopul urmărit s-a arătat a fi reactivul Zappi (azotat mercuros în soluţie acidă). Articolul cuprinde modul de preparare a reactivului, modul de lucru, ca şi un tabel cu reacţia Zappi faţă de diferite substanţe mirositoare. Din tabel reiese că deşi reactivul Zappi nu este absolut specific pentru legătura enolină, el poate da totuşi indicaţii preţioase asupra dublelor legături „active".

Müller A., Seifen-Ole-Fette-Wachse, **103**, nr. 1, ian. 1977, p. 11—15.

Rezistenţa mănuşilor de protecţie la solvenţi industriali. Articolul cuprinde un tablou recapitulativ al rezistenţei diferitelor tipuri de mănuşi de protecţie faţă de unii solvenţi utilizaţi mai des în industrie. Tabelul indică tipul de elastomer din care sînt confecţionate mănuşile şi comportarea acestora faţă de următorii solvenţi: tricloretilenă, percloretilenă, tricloretan, toluen, white spirit, ciclohexan, acetonă, metiletilcetonă, acetat de etil şi etanol.

Chéron, J., Guenier, J.P., Moncelon, B. şi Lima., Travail et Sécurité, nr. **12**, dec. 1976, p. 554—561.

Compoziţia produselor de lichefiere a cărbunilor. Rafinarea cu solvent a cărbunilor şi lichefierea cărbunilor implică reacţia unei suspensii de cărbune în ulei cu H_2 sau gaz de sinteză, la temperatură şi presiune ridicate. După reacţie şi filtrare, solventul este îndepărtat prin distilare în vid cînd se obţine cărbune „rafinat cu solvent" (CRS). În lichefierea cărbunelui se aplică temperaturi şi presiuni mai mari sau se întrebuinţează catalizatori, iar o parte din produsul uleios este recirculată ca agent de vehiculare pentru a asigura o operare continuă. Au fost analizate cinci tipuri de CRS, precum şi solvenţii de proces corespunzători şi două produse obţinute în lichefierea cărbunilor, prin microdistilare, cromatografie pe coloană, cromatografie lichid sub presiune ridicată şi spectrometrie de masă. Rezultatele sînt prezentate tabelar. Se evidenţiază dependenţa semnificativă a compoziţiei produselor de condiţiile de operare şi de procesul aplicat.

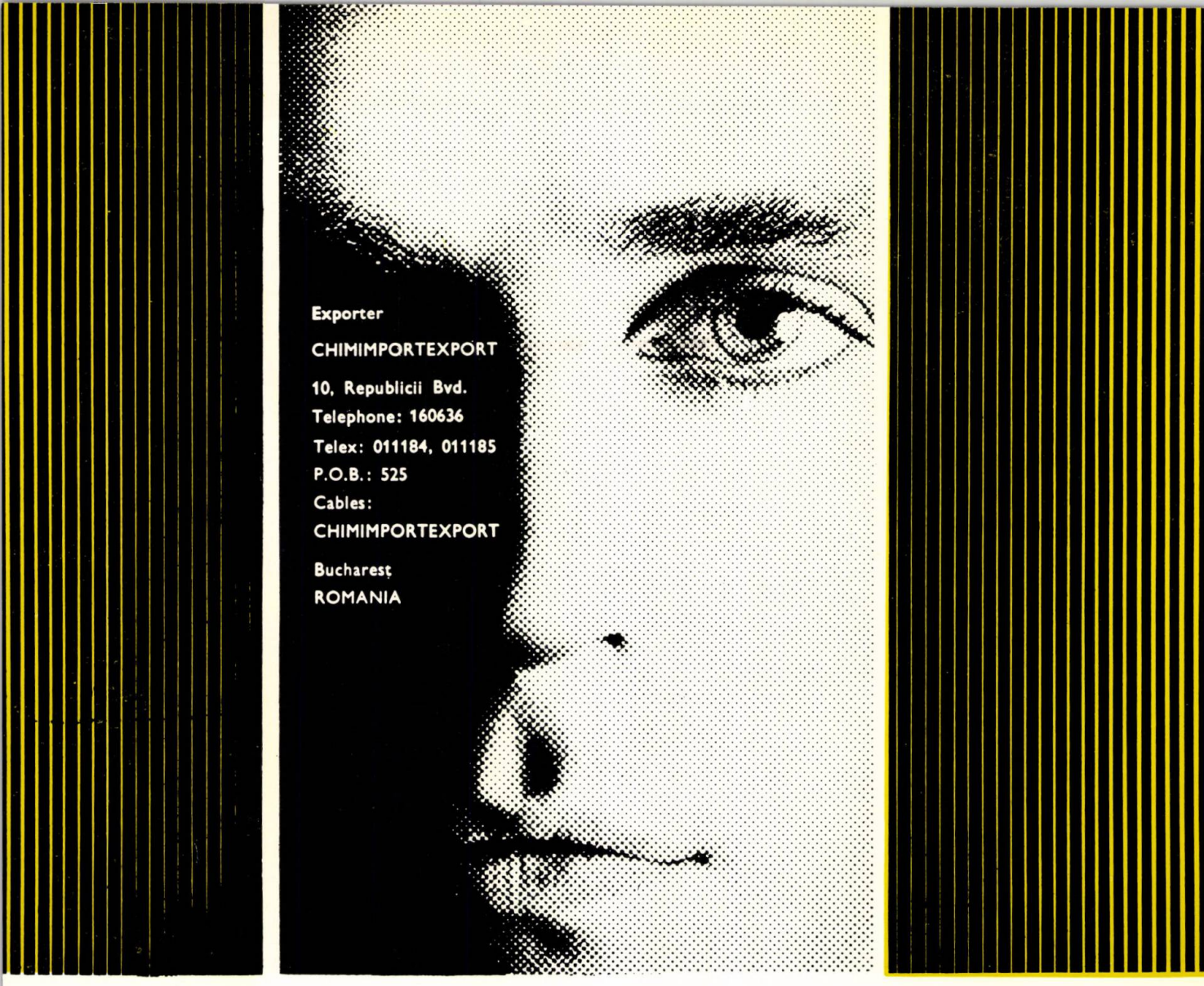
Schiller, J. E., Hydrocarbon Processing, **56**, nr. 1, ian. 1977, p. 147—152.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, Bucureşti, Sectorul VII

Editor şi Administrator: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40. BNR.S.R., filiala sectorului 1; abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din ţară; preţul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Departamentul export—import presă, P.O.Box 136—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/7856/1976.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index44304



Exporter

CHIMIMPORTEXPORT

10, Republicii Bvd.
Telephone: 160636
Telex: 011184, 011185
P.O.B.: 525
Cables:
CHIMIMPORTEXPORT

Bucharest
ROMANIA

The "Colorom"–Codlea and "Sintofarm"–Bucharest Enterprises

produce:

a wide range of dyestuffs and auxiliary products for the leather industry, lacquers, inks and plastics materials industry, rubber industry, medicinal drugs industry and for domestic use.

DYESTUFFS
Acid
Chrome
Cation
Direct
Reactive
Sulphur
Naphthol
Dispersion
Complex

PIGMENTS

OPTICAL BLEACHING AGENTS

INDULINES

Chimimportexport

E X P O R T E:

SUBSTANCES INORGANIQUES

Soude caustique
Carbonate de soude calciné
Bicarbonate de sodium (pharmaceutique et alimentaire)
Sulfate d'aluminium
Carbure de calcium
Chlorure de chaux
Chlorure d'aluminium (catalyseurs pour réactions Friedel-Crafts)
Chlorure ferrique (solution aqueuse)
Carbonate de magnésium
Chlorure cuivreux
Sulfate de barium
Sulfate de plomb tribasique

PRODUITS INTERMÉDIAIRES ET SOLVANTS ORGANIQUES

Acétone
Acrylonitrile
Phénol
Trichloréthylène
Perchloréthylène
Tétrachlorure de carbone
Octanol (2-éthyle-héxanol)
Alcools gras synthétiques (fractions C_1-C_9, $C_{11}-C_{14}$ et $C_{15}-C_{16}$)
Anhydride maléique
Anhydride phtalique
Naphténates de manganèse et de plomb
Diéthylèneglycol
Monoéthylèneglycol

AMINES D'ALCOYLE

Monométhylamine
Diméthylamine
Triméthylamine
Monoéthylamine
Diéthylamine
Monoisopropylamine

ACIDES ORGANIQUES

Acide formique
Acide oxalique

MATIÈRES PLASTIQUES ET RÉSINES SYNTHÉTIQUES

Chlorure de polyvinyle en poudre — types en suspension et en émulsion
Polyéthylène en perles — types à haute pression (basse densité) et à basse pression (haute densité)
Polystyrolène en perles — types normal et résistant au choc

CAOUTCHOUC SYNTHÉTIQUE

Type butadiène-styrolène
Carom® — 1500
Carom® — 1502
Carom® — 1507
Carom® — 1508
Carom® — 1712
Carom® — 1714
Type 1,4 cis polyisoprène
Carom® — 2220

NOIR DE FUMÉE

Carbomet 50 (FEF)
Furnal R 300® (SRF 1)
Rebonex® I (ISAF)
Rebonex® IH (ISAF HS)
Rebonex® H (HAF)
Rebonex® HS (HAF HS)

PESTICIDES

Dichlorodiphényltrichloro-éthane technique (pour formulation d'insecticides)
Hexachlorocyclohexane technique (pour formulation d'insecticides)
Fungicide à base de chlorure éthylmercurique (pour le traitement des semences)
Herbicide à base d'acide 2,4-dichlorophénoxy-acétique—sel de sodium (pour la lutte contre les mauvaises herbes)

INSECTICIDES ORGANOPHOSPHORIQUES

AGENTS STIMULANTS DE LA CROISSANCE POUR LA NOURRITURE DES ANIMAUX

Chlorure de choline, solution à 70%

PRODUITS PHARMACEUTIQUES

Acide salicylique technique et pharmaceutique
Salicylate de sodium
Acide benzoïque
Benzoate de sodium
Acétate de sodium
Acide naphténique

SPÉCIALITÉS PHARMACEUTIQUES ORIGINALES

Gerovital H_3®
Aslavital®
ETO
Folcisteina U®
Gastrofibran
Pelox®
Microtablettes pour antibiogrammes

MÉDICAMENTS CONDITIONNÉS

PRODUITS TECHNIQUES MÉDICAUX

COLORANTS ET PIGMENTS ORGANIQUES

PRODUITS INTERMÉDIAIRES

pour la fabrication des colorants

PRODUITS FLUORESCENTS DE BLANCHIMENT

pour les industries du papier et des détergents

RÉSINES SYNTHÉTIQUES

VERNIS, PEINTURES, PEINTURES DE FOND, ENCRES D'IMPRIMERIE

DILUANTS

pour vernis, peintures et encres d'imprimerie

PIGMENTS INORGANIQUES

PLASTIFIANTS

SAVONS

Savon pour la lessive
Savon de toilette
Savon médicinal
Savon déodorant

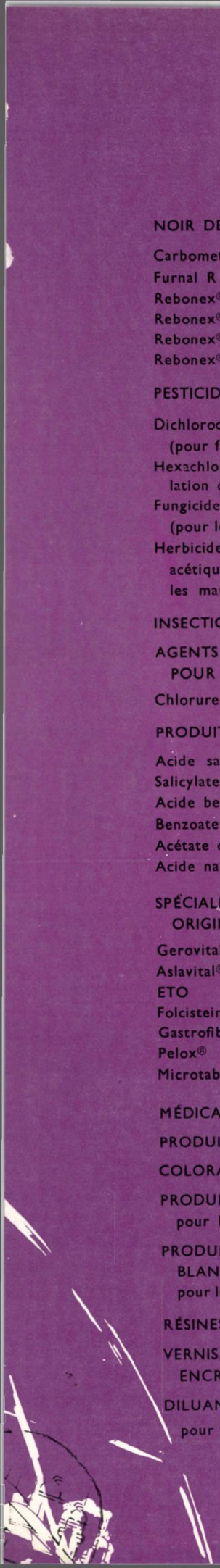
DÉTERGENTS GRANULÉS

Apollo
Perlan Alb
Perlan 15
Tim-tim

PRODUITS COSMÉTIQUES ET DE PARFUMERIE

Cosmétiques originaux
Gerovital H_3® — Crème de beauté
Gerovital H_3® — Lait démaquillant
Gerovital H_3® — Lotion tonifiante pour le teint
Gerovital H_3® — Crème hydratante de jour pour le teint sec
Gerovital H_3® — Crème hydratante de jour pour le teint gras ou normal
Gerovital H_3® — Crème nutritive de nuit
Gerovital H_3® — Shampooing au soufre
Gerovital H_3® — Shampooing au goudron
Pell-Amar — Emulsion hydratante pour le teint
Pell-Amar — Crème hydratante de jour
Pell-Amar — Crème nutritive de nuit
Pell-Amar — Crème émolliente pour les yeux
Pell-Amar — Shampooing
Pell-Amar — Mousse pour le bain
Pell-Amar — Lotion capillaire
Pell-Amar — Lotion tonifiante pour le teint
Autres produits cosmétiques
Lotions et émulsions
Crèmes de beauté et pour les mains
Poudres de toilette
Maquillants
Shampooings
Décolorants et teintures pour les cheveux

RÉACTIFS CHIMIQUES



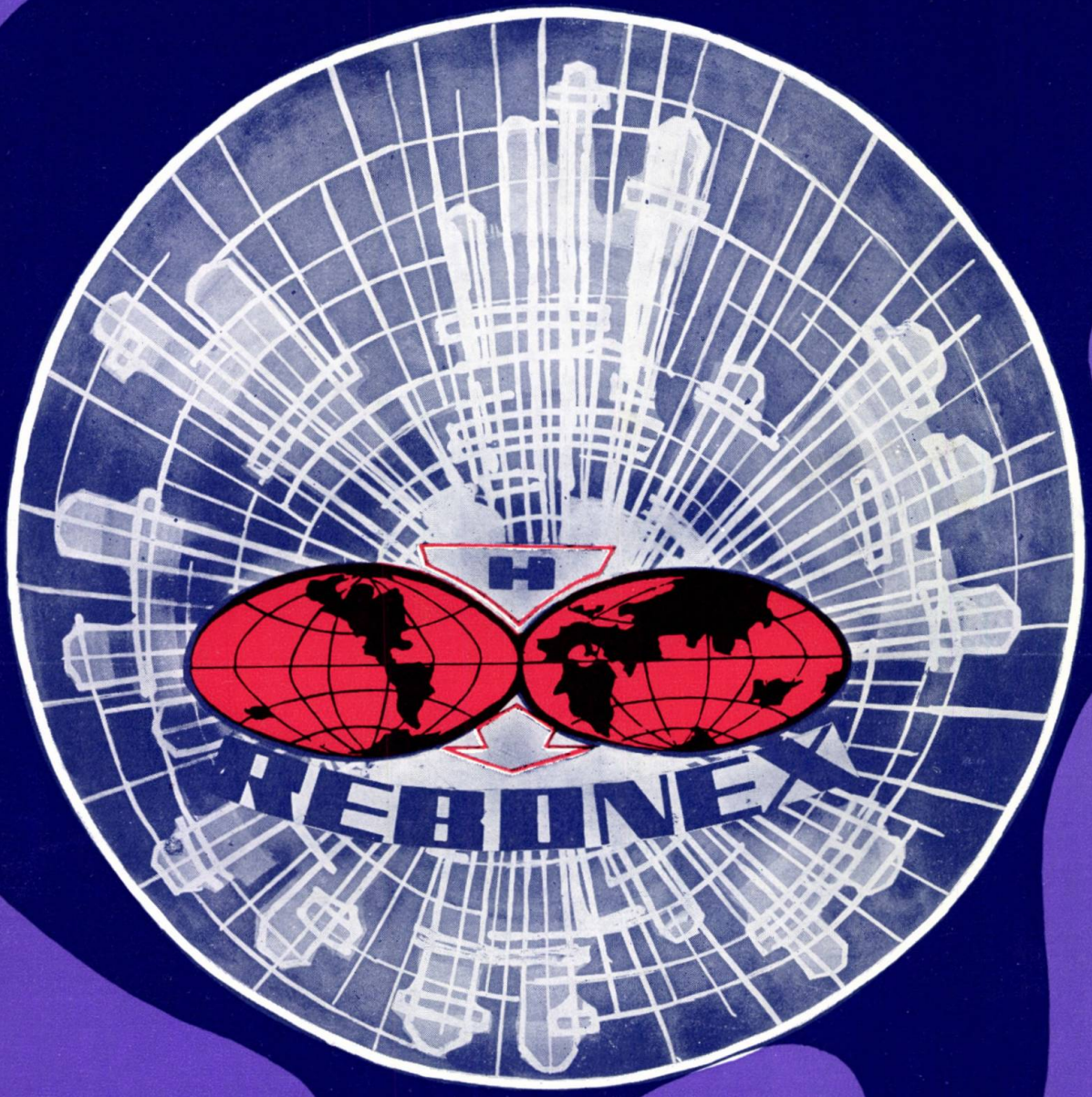
Chimimportexport

Entreprise spécialisée de commerce extérieur
10, Bd. Republicii ● Téléphone: 16 06 36
Télex: 011184, 011185 ● Boîte postale: 525
Bucarest—ROUMANIE

PRODUCER

PETROCHEMICAL WORKS PITEȘTI ROMANIA

127, Șos. Giurgiului
Telephone: 32049; Telex: 018236



romanian carbon black

obtained by up-to-date technological proceedings, in various assortments with low or high structure, used in:

● *synthetic rubber processing industry*

ensuring increased resistance to abrasion, good vulcanization speed and high elasticity modulus for the manufacturing in optimum conditions of all types of tyres and of a various range of technical rubber items and consumer goods;

● *dyestuff industry*

being an excellent pigment with good light and weather fastness.

EXPORTER

CHIMIMPORTEXPORT

10, Republicii Bvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011185
P.O.B.: 525
Cables: CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest—ROMANIA

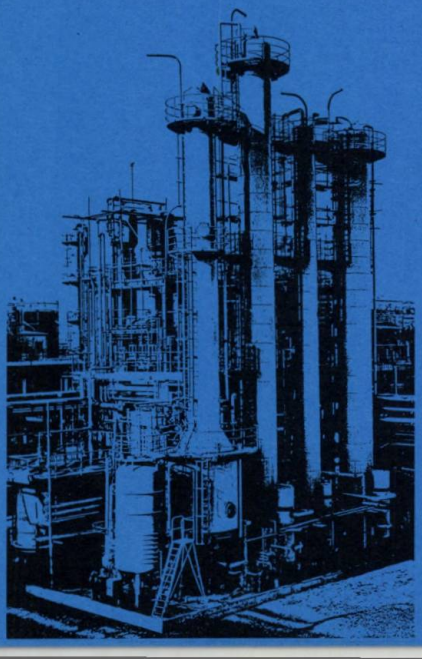
WACKER

Calitatea și varietatea produselor noastre ne asigură posibilitatea de a deveni un partener de afaceri interesant.

PVC – Vinnol
Poliacetat de vinil – Vinnapas
Alcool polivinilic – Poliviol
Polivinil butiric – Pioloform
Substanțe organice de bază și produse intermediare
Solvenți
Siliconi
Polietilen de joasă presiune
Fibre copolimerizate
Acid silicilic de înaltă dispersie HDK
Substanțe pentru protecția plantelor.

Indicați pe cartea poștală alăturată necesitățile și problemele dv. vă vom expedia materialul informativ corespunzător în mod gratuit.

WACKER-CHEMIE GMBH – MÜNCHEN



Doresc să știu mai multe despre produsele dv. vă rog să-mi trimiteți material informativ gratuit despre următoarele produse:

☐ PVC – Vinnol
☐ Poliacetat de vinil – Vinnapas
☐ Alcool polivinilic – Poliviol
☐ Polivinil butiric – Pioloform
☐ Substanțe farmaceutice
☐ Solvenți
☐ Siliconi
☐ Polietilen de joasă presiune
☐ Fibre copolimerizate
☐ Acid silicilic de înaltă dispersie HDK
☐ Substanțe pentru protecția plantelor

Mă interesează următoarele domenii de utilizare:

.....

.....

.....

Doresc să știu mai multe despre produsele dv. vă rog să-mi trimiteți material informativ gratuit despre următoarele produse:

☐ PVC – Vinnol
☐ Poliacetat de vinil – Vinnapas
☐ Alcool polivinilic – Poliviol
☐ Polivinil butiric – Pioloform
☐ Substanțe farmaceutice
☐ Solvenți
☐ Siliconi
☐ Polietilen de joasă presiune
☐ Fibre copolimerizate
☐ Acid silicilic de înaltă dispersie HDK
☐ Substanțe pentru protecția plantelor

Mă interesează următoarele domenii de utilizare:

.....

.....

.....

Doresc să știu mai multe despre produsele dv. vă rog să-mi trimiteți material informativ gratuit despre următoarele produse:

☐ PVC – Vinnol
☐ Poliacetat de vinil – Vinnapas
☐ Alcool polivinilic – Poliviol
☐ Polivinil butiric – Pioloform
☐ Substanțe farmaceutice
☐ Solvenți
☐ Siliconi
☐ Polietilen de joasă presiune
☐ Fibre copolimerizate
☐ Acid silicilic de înaltă dispersie HDK
☐ Substanțe pentru protecția plantelor

Mă interesează următoarele domenii de utilizare:

.....

.....

.....

Nume

Funcția

Firma/adresa

4,85 lei
care merită
cheltuiți.

Wacker-Chemie GmbH
VZ – OE
Postfach

D-8000 München 22

Wacker-Chemie cu o cifră de afaceri anuală de peste 1 miliard de DM și cu circa 8800 de salariați, se numără printre cele 100 întreprinderi industriale foarte mari ale Republicii Federale Germania. Uzinele noastre din Burghausen, Köln și Stetten, produc:

- PVC – Vinnol
- Poliacetat de Vinil – Vinnapas
- Alcool polivinilic – Poliviol
- Polivinil butiric – Pioloform
- Substanțe organice de bază și produse intermediare
- Solvenți
- Siliconi
- Polietilen de joasă presiune
- Fibre copolimerizate
- Acid silicilic de înaltă dispersie HDK
- Substanțe pentru protecția plantelor

pentru aproape toate domeniile industriale. Calitatea produselor Wacker este cunoscută și apreciată în întreaga lume.

Folosiți deci experiența și cunoștințele noastre indicîndu-ne necesitățile și problemele dv. pe cartea poștală alăturată. Vă ajutăm cu plăcere trimițîndu-vă gratuit material informativ corespunzător.

WACKER-CHEMIE GMBH MÜNCHEN

Nume

Funcția

Firma/adresa

4,85 lei
care merită
cheltuiți.

Wacker-Chemie GmbH
VZ – OE
Postfach

D-8000 München 22

Nume

Funcția

Firma/adresa

4,85 lei
care merită
cheltuiți.

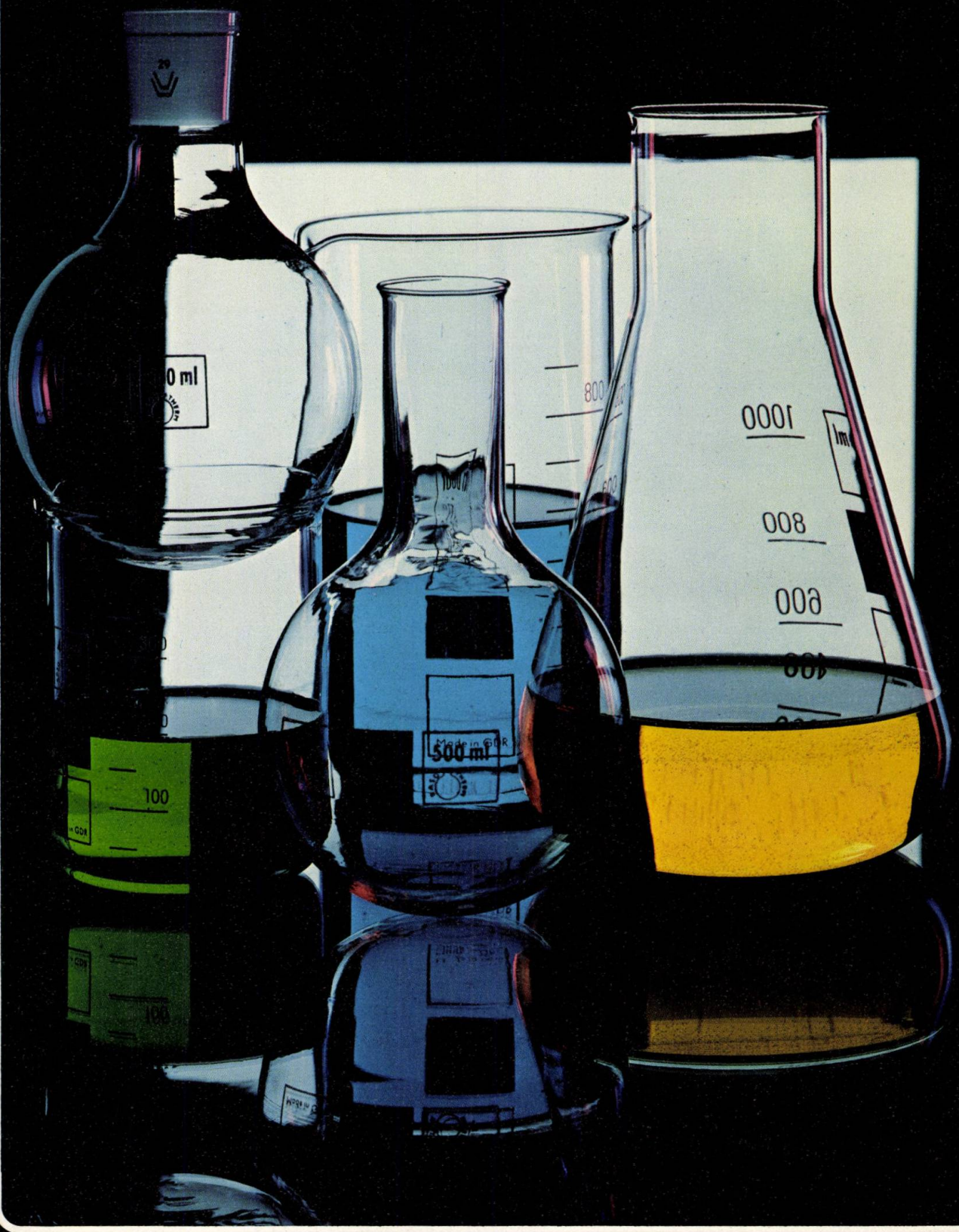
Wacker-Chemie GmbH
VZ – OE
Postfach

D-8000 München 22

WACKER

RASOTHERM®

Borosilicatglas aus der DDR



Condiții extreme sînt obișnuite în laborator!

Si ceeace se folosește zilnic, trebuie să fie rezistent la schimbare continuă de temperaturi extreme, la combinații chimice, la influențe mecanice. Trebuie să fie din sticlă. Pentru acest scop. Vă oferim un sortiment de sticlărie de laborator din sticlă pentru vase de calitate înaltă.

RASOTHERM®
Sticlă de borosilicat din R.D.G.

Rezistență la schimbări de temperatură $> 250° \triangle t$
impermeabilitate de clasă înaltă
clasă 1. de acid
clasă 2. de leșie

Pahar de laborator
cu divizare de orientare de formă joasă și înaltă cu sau fără cioc

Vas conic
cu divizare de orientare cu gît strîmt și larg cu margine bordurată, cilindric sau tub șlefuit A

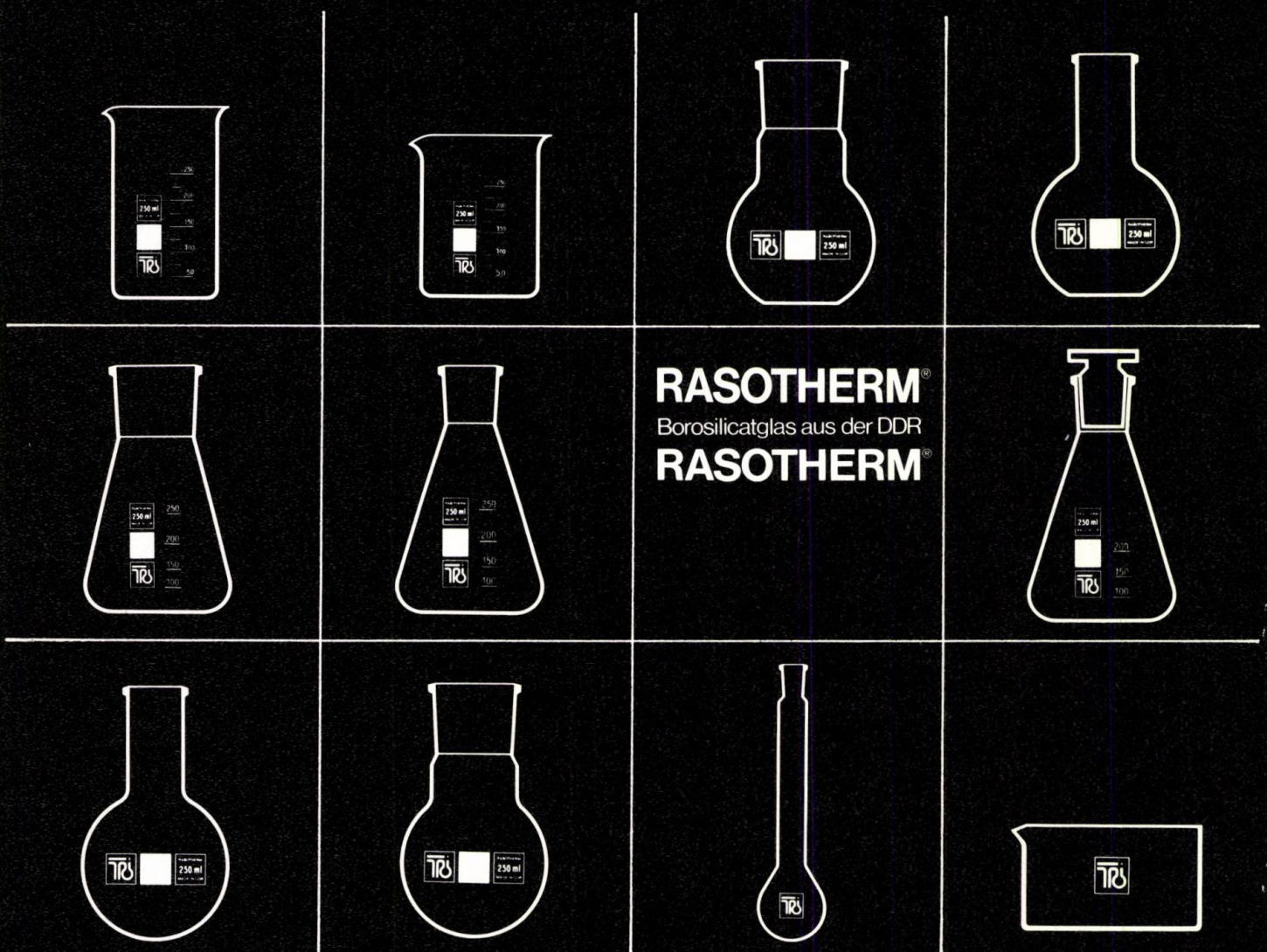
Alambic rotund
cu gît strîmt și larg cu margine bordurată, cilindric sau tub șlefuit A

Flacon
cu gît strîmt sau larg cu margine bordurată, cilindric sau tub șlefuit A

Alambic Kjeldahl
cu margine bordurată, cilindric sau tub șlefuit A

Alambic de indice de iod
cu bușon – capac și divizare de orientare

Cristalizatoare



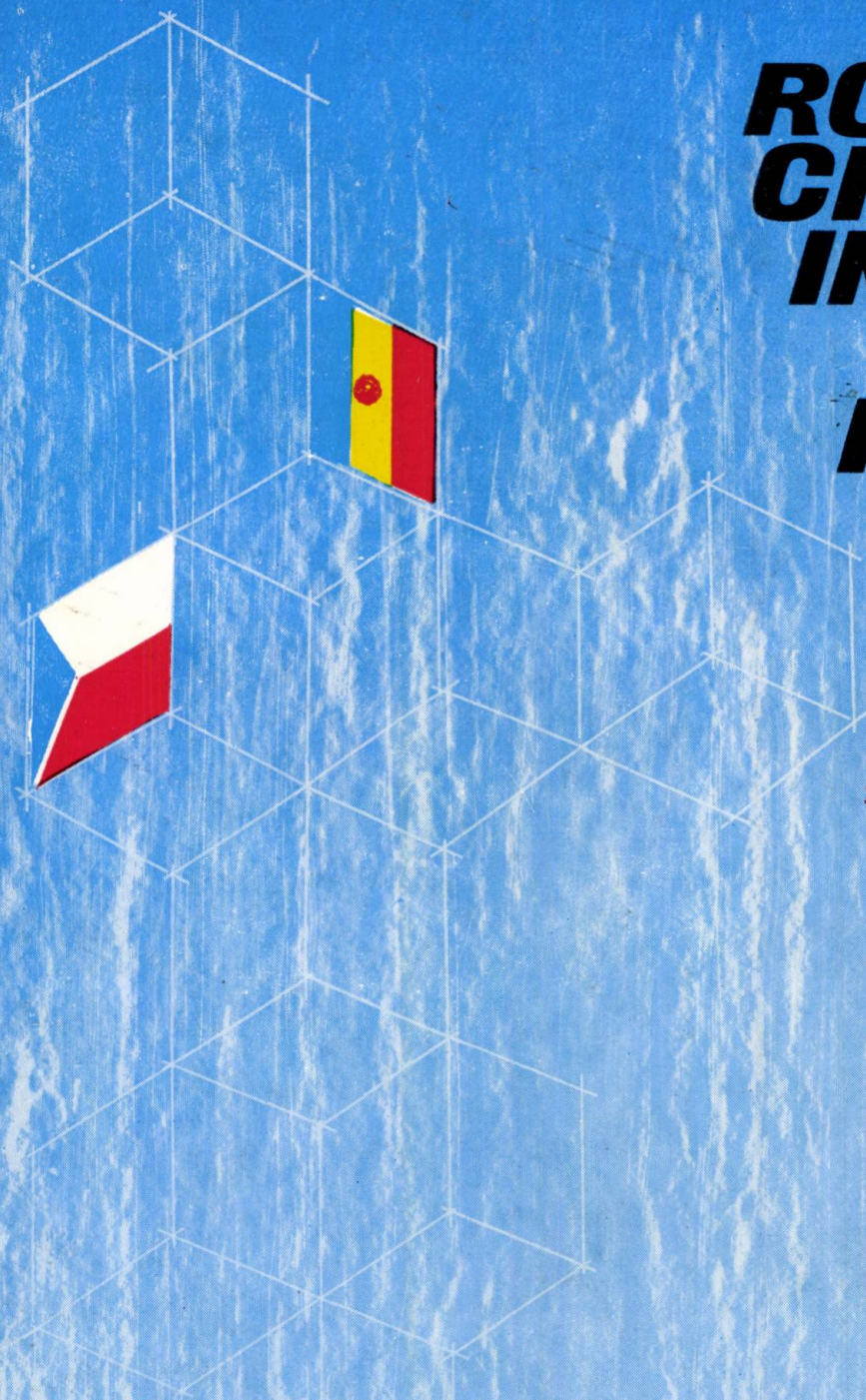
VEB KOMBINAT TECHNISCHES GLAS ILMENAU

VEB JENAer GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Glas Keramik

Glas Keramik
Volkseigener Außenhandelsbetrieb der Deutschen Demokratischen Republik
DDR - 108 Berlin

Zur Leipziger Messe März/September
Städtisches Kaufhaus



ROMANIAN CHEMICAL INDUSTRY AT INCHEBA '77

THE ROMANIAN CHEMICAL INDUSTRY is present at the International Chemical Fair INCHEBA'77 by its Specialized Foreign Trade Companies:

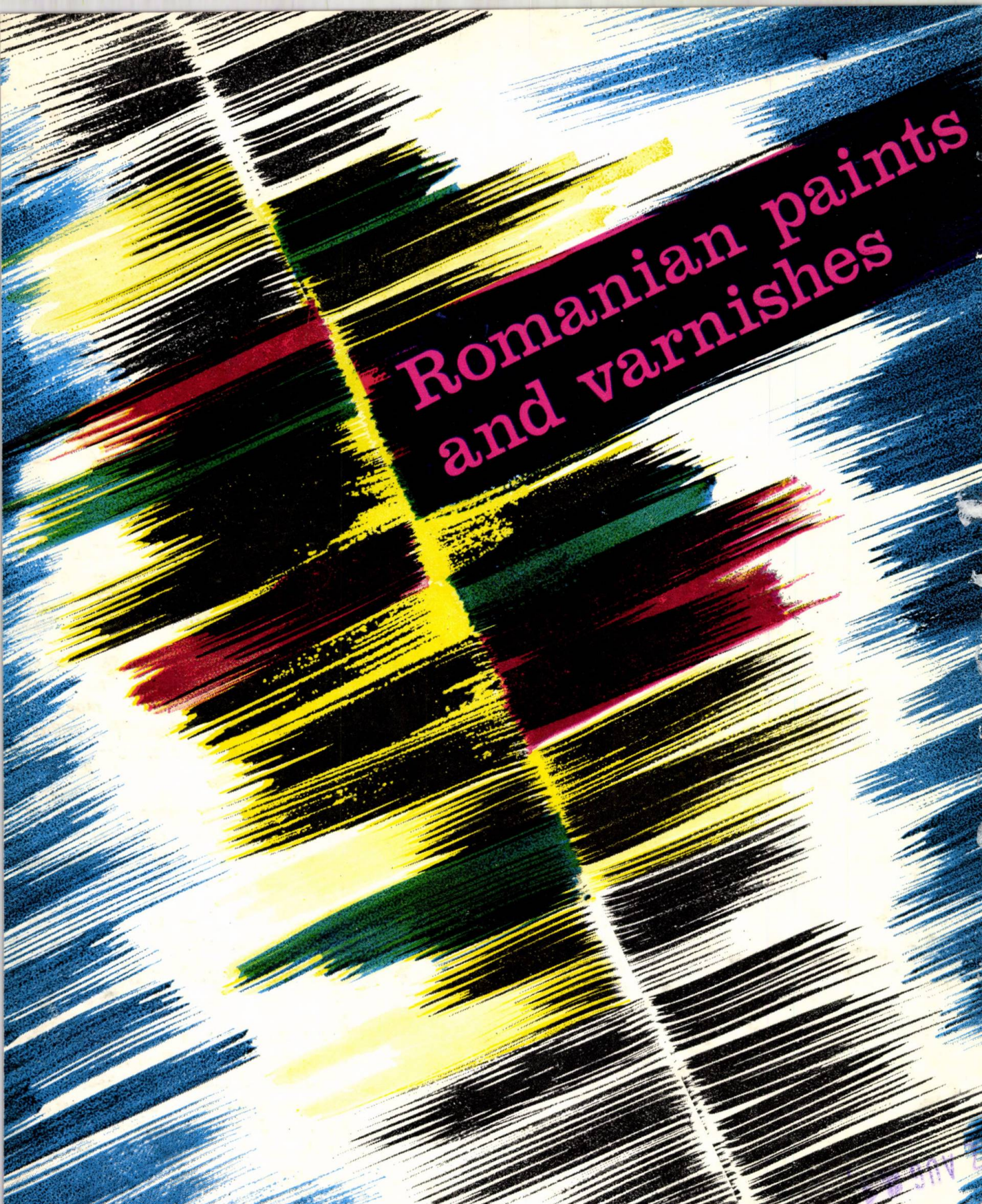
CHIMIMPORTEXPORT — exporter of basic chemical products, medicinal drugs, pharmaceuticals, reagents, synthetic resins, dyestuffs, paints, varnishes, inks, cosmetics, detergents, soaps

DANUBIANA — exporter of chemical fertilizers, tyres, technical rubber items, plastics mouldings, synthetic fibres and yarns

PETROLEXPORT — exporter of petroleum products.

We should be very honoured to welcome you at the Pavilion I, where we could have detailed talks about trade relations between your representatives and the Specialized Foreign Trade Companies of the Chemical Industry of Romania.

Bratislava – CZECHOSLOVAKIA
June 25 - July 1



The Romanian paints and varnishes industry produces by its up-to-date units POLICOLOR-Bucharest, AZUR-Timişoara and SINTEZA-Oradea

- about 2200 grades of paints and varnishes on oil and synthetic resins basis, with wide utility in industry and as consumer goods

- about 750 grades of printing inks.

A great deal of these products are exported to 20 countries throughout the world

CHIMIMPORTEXPORT

10, Republicii Bvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011185
P.O.B.: 525
Cables: CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA

E 1446

REFERATIVA R

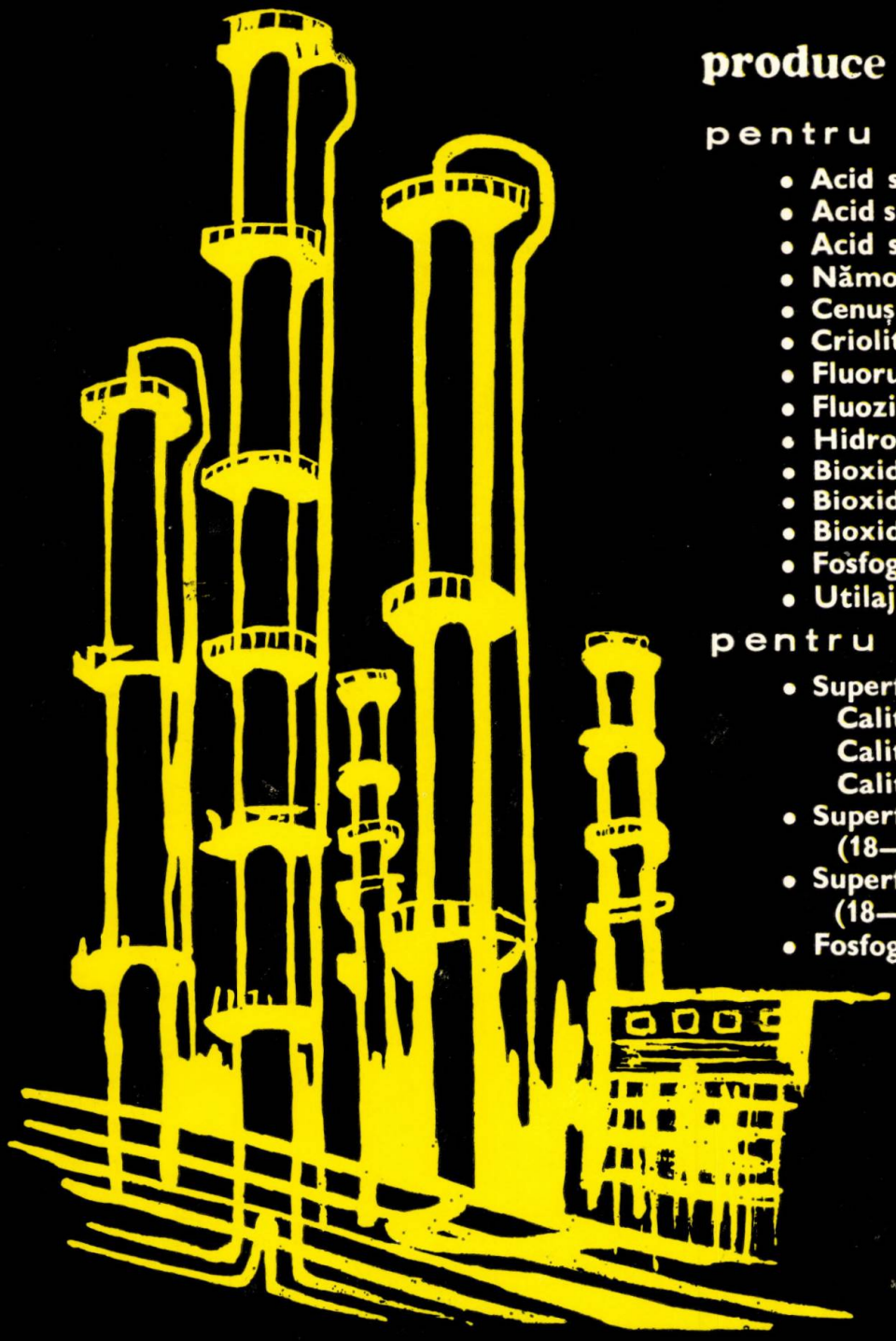
revista de chimie

- chimie
- inginerie chimică
- utilaj chimic

iunie 1977
6
vol. 28 • pag. 509–608

★ INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE ★ BUCUREȘTI – ROMÂNIA ★

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE NĂVODARI



produce

pentru industrie

- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
- Acid sulfuric reactiv
- Nămol selenios
- Cenuși de pirită
- Criolită
- Fluorură de aluminiu
- Fluozirconat de potasiu tehnic
- Hidroxid de zirconiu tehnic
- Bioxid de zirconiu tehnic
- Bioxid de sulf lichid
- Bioxid de siliciu
- Fosfogips
- Utilaj chimic

pentru agricultură

- Superfosfat concentrat granulat
  Calitatea I (45% P_2O_5)
  Calitatea II (40% P_2O_5)
  Calitatea III (38% P_2O_5)
- Superfosfat simplu pulbere (18—20% P_2O_5)
- Superfosfat simplu granulat (18—20% P_2O_5)
- Fosfogips — amendament

CI Ch
NĂVODARI

Centrala industrială de îngrășăminte chimice—Craiova

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883

revista de chimie

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

iunie 1977
6
vol. 28 • pag. 509–608

* * * **Vizita de lucru a tovarășului Nicolae Ceaușescu în județul Constanța** 513

SE Î HOA, N. BĂRBULESCU, M. LECA și I. MÂNDRU

Studii în domeniul derivaților spirooxazolidinici ai polialchilenoxizilor. II. Determinarea polarității copolimerilor bloc de propilenoxid-etilenoxid prin cromatografia gaz-lichid 515

D. ZĂVOIANU și C. BORNAZ

Cercetări asupra hidrolizei nitrililor. Hidroliza alcalină a unor nitrili α,β-nesaturați derivați de la benziliden-*p*-izopropilfenilacetonitril 518

S. RAȘEEV și B. OLTEANU

Izomerizarea catalitică a hidrocarburilor alchilaromatice C_8. III. Cinetica izomerizării xilenilor 521

R. F. PAPE și I. NANU

Contribuții la sinteza acidului dimetilmalonic 526

M. HINTS și D. BÂRZU

Recuperarea amoniacului în procedeul Solvay cu lapte de dolomit 530

FL. T. BUNUȘ

Schimbul izotopic eterogen în sistemul $Ca(OH)_2/Ca^{2+}$ 534

L. FILIPESCU și M. FILIPESCU

Echilibrul lichid–solid. Metodă analitică de interpretare a datelor experimentale 538

S. DANEȘ și FL. DANEȘ

Criteriu pentru evaluarea eficienței proceselor de separare 544

C. STRĂTULĂ

Hidrodinamica fluidizării în sistem trifazic cu fluxuri în contracurent 549

R. Z. TUDOSE și GH. CRISTIAN

Mecanismul uscării materialelor. III. Modelul de uscare cu migrare instantanee a umidității și două perioade de evaporare 555

V. RADCENCO

Studiul ireversibilității proceselor de lucru din compresorul cu piston cu o treaptă. II 560

V. BRÎNZOI și E. CONSTANTINESCU

Efectul apei asupra pasivității și pitingului unor oțeluri în soluții de metanol și acid clorhidric 566

GH. ZUCHI și GH. MORAIT

Studiul spectral în UV al esterilor monoetilici derivați de la salicilaldehidă și *p*-dimetilaminobenzaldehidă. VII 571

R. CIUPE, E. FĂGĂRĂȘAN și L. POP

Contribuții la determinarea gaz-cromatografică a clorurii de vinil din aer 575

T. SIMONESCU și A. SÎRBU

Caracterizarea culorii la indicatorii acido-bazici 578

GR. POPA. L. VLĂDESCU și E. PREDA

Folosirea rășinilor schimbătoare de cationi, pentru separarea ionilor Fe^{2+}–Fe^{3+} în prezență de α-alanină 582

QUANG TUYEN și I. GRECU

Complecși anionici ai Te (IV) în analiza și controlul medicamentelor. V. Hexabromotelurații (IV) în analiza și controlul unor alcaloizi 585

SCURTE COMUNICĂRI

I. NEDA și P. ȘOIMU

Analiza esterilor fosfordiamidici prin metoda cromatografiei de gaze 587

Cronică 512, 574 • Recenzii 529 543, 570, 584, 594, 595 • Noutăți pe meridiane 588 • Din țările socialiste 593 • Documentare 596 • Brevete 525, 533, 559, 577, 581

COPERTA: Combinatul chimic Rîmnicu–Vîlcea. Vedere parțială.

CONTENTS

* * *

The Working Visit of Comrade Nicolae Ceaușescu to the Constanța District 513
SE Î HOA, N. BĂRBULESCU, M. LECA, I. MÎNDRU

Studies in the Field of the Spirooxazolidinic Derivates of Polyalkylenoxides. II. The Determination of the Polarity of the Propylenoxide Block Copolymers by Gas-Liquid Chromatography 515
D. ZĂVOIANU, C. BORNAZ

Researches concerning the Nitrile Hydrolysis. The Alkaline Hydrolysis of Some Unsaturated α,β Nitriles Derived from Benzilidene *p*-Isopropylphenylacetonitrile 518
S. RAȘEEV, B. OLTEANU

The Catalytical Isomerization of C_8 Alkylaromatic Hydrocarbons. III. The Kinetics of Xylene Isomerization 521
R. F. PAPE, I. NANU

Contribution to the Synthesis of the Dimethylmalonic Acid 526
M. HINTS, D. BÂRZU

The Recovery of Ammonia in the Solvay Process with Dolomite Milk 530
FL. T. BUNUȘ

Heterogenous Isotopic Exchange in the System $Ca(OH)_2/^*Ca^{2+}$ 534
L. FILIPESCU, M. FILIPESCU

The Liquid-Solid Equilibrium. An Analytical Method for the Interpretation of Experimental Data 538
S. DANEȘ, FL. DANEȘ

Efficiency Criteria for the Evaluation of the Separation Processes 544
C. STRĂTULĂ

The Hydrodynamics Fluidization in a Three-Phase System with Countercurrent Flows 549
R. Z. TUDOSE, GH. CRISTIAN

The Material Drying Mechanism. III. A Drying Model with Instantaneous Humidity Migration and Two Evaporation Periods 555
V. RADCENCO

A Study on the Irreversibility of the Working Processes of the One-Stage Piston Compressor. II 560
V. BRÎNZOI, E. CONSTANTINESCU

The Water Effect on the Passivity and Pitting of Some Steels in Methanol and Hydrochloric Acid 566
GH. ZUCHI, GH. MORAIT

A Spectral UV Study of Monoethylic Phosphonic Esters Derived from Salicylaldehyde and *p*-Dimethylaminobenzaldehyde. VII 571
R. CIUPE, E. FĂGĂRĂȘAN, L. POP

Contribution to the Gas-Chromatographic Determination of Vinyl Chloride in the Air 575
T. SIMONESCU, A. SÎRBU

Colour Characterization in Acid-Basic Indicators 578
GR. POPA, L. VLĂDESCU, E. PREDA

The Use of Cation Exchanger Resins for the Separation of $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ Ions in the Presence of α-Alanine 582
QUANG TUYEN, I. GRECU

Anionic Compounds of Te (IV) in the Analysis and Control of Medicines. V. The Hexabrometellurates (IV) in the Analysis and Control of Some Alkaloids 585

BRIEF REPORTS

I. NEDEA, P. ȘOIMU

The Analysis of Phosphodiamidic Esters by the Gas Chromatography Method 587

Those interested in getting in touch with the authors are invited to address to: Revista de Chimie, Calea Plevnei, 139, București, C.P. 2010, România

COVER: The Rîmnicu-Vîlcea Chemical Combine. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Рабочий визит товарища Николае Чаушеску в уезд Констанца 513
СЕ Ы ХОА, Н. БЭРБУЛЕСКУ, М. ЛЕКА, И. МЫНДРУ

Исследования в области спирооксазолидиновых производных окислов полиалкилена. II. Определение полярности блок-сополимеров окиси этилена и окиси пропилена, полученных на базе спироциклогексаноокссаазациклопентана путем газожидкостной хроматографии 515
Д. ЗЭВОЯНУ, К. БОРНАЗ

Исследования в области гидролиза нитрилов. Гидролиз в щелочной среде некоторых α, β-ненасыщенных нитрилов — производных бензилиден-*p*-изопропилфенилацетонитрила 518
С. РАШЕЕВ, Б. ОЛТЯНУ

Каталитическая изомеризация алкилароматических углеводородов C_8. III. Кинетика изомеризации ксилолов. 521
Р. Ф. ПАПЕ, И. НАНУ

К вопросу синтеза диметилмалониевой кислоты 526
М. НИНТС, Д. БЫРЗУ

Рекуперация аммиака методом Сольве с доломитным молоком 530
ФЛ. Т. БУНУШ

Изотопный этерогенный обмен в системе $Ca(OH)_2/^*Ca^{2+}$ 534
Л. ФИЛИПЕСКУ, М. ФИЛИПЕСКУ

Равновесие жидкость-твердое тело. Аналитический метод интерпретации экспериментальных данных 538
С. ДАНЕШ, ФЛ. ДАНЕШ

Критерии оценки эффективности процессов отщепления 544
К. СТРЭТУЛЭ

Гидродинамика текучести в трехфазной системе с противоточными потоками 549
Р. З. ТУДОСЕ, Г. КРИСТИАН

Механизм сушки материалов. III. Модель сушки с мгновенным перемещением влажности и двумя периодами испарения 555
В. РАДЧЕНКО

К вопросу необратимости рабочих процессов поршневого одноступенчатого компрессора. II 560
В. БРЫНЗОЙ, Е. КОНСТАНТИНЕСКУ

Влияние воды на пассивность и разъедание некоторых сортов стали в растворах метанола и соляной кислоты 566
Г. ЗУКИ, Г. МОРАИТ

Спектральный анализ в ультрафиолетовом спектре фосфоновых моноэтиловых эфиров — производных салицилальдегида и *p*-диметиламинобензальдегида. VII 571
Р. ЧУПЕ, Е. ФЭГЭРЭШАН, Л. ПОП

К определению газовой хроматографии хлористого винила из воздуха 575
Т. СИМОНЕСКУ, А. СЫРБУ

Характеристика цвета кислотно-основными индикаторами 578
ГР. ПОПА, Л. ВЛЭДЕСКУ, Е. ПРЕДА

Использование катионообменных смол для отщепления ионов $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ в присутствии α-аланина 582
КУАНГ ТЮИЭН, И. ГРЕКУ

Сложные анионовые составляющие Te (IV) в анализе и контроле медикаментов. V. Гексаброметелураты (IV) в анализе и контроле некоторых алкалоидов 585

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. НЕДА, П. ШОЙМУ

Анализ фосфордиамидных эфиров методом газовой хроматографии 587

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, 139, București, C.P. 2010, România

ОБЛОЖКА: Химический Комбинат в городе Рымнику-Вылча. Вид.

OSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

INHALT

* * *

Arbeitsbesuch des Genossen Nicolae Ceauşescu im Kreis Constanţa 513
SE Î HOA, N. BĂRBULESCU, M. LECA, I. MÎNDRU

Untersuchungen im Bereich der spyrooxazolidinischen Derivate der Polyalkylenoxyde. II. Bestimmung der Polarisierung der Propylenoxyd-Ethylenoxyd Mischpolymere-Block durch Gas-flüssige Chromatographie 515
D. ZĂVOIANU, C. BORNAZ

Forschungen inbezug auf die Hydrolyse der Nitrile. Alkalische Hydrolise einiger ungesättigten α,β-Nitrile, Derivate des Benziliden *p*-izo-Propylphenylazetonitril 518
S. RAŞEEV, B. OLTEANU

Katalytische Isomerisierung der C_8-alkylaromatischen Kohlenwasserstoffe. III. Kinetik der Isomerisierung der Xilene 521
R. F. PAPE, I. NANU

Beiträge zur Synthese der Dimethylmalonsäure 526
M. HINTS, D. BÂRZU

Rückgewinnung des Ammoniaks im Solvay-Verfahren mit Dolomitmilch 530
FL. T. BUNUŞ

Heterogener Isotopenaustausch im System $Ca(OH)_2$ /*Ca^{2+} 534
L. FILIPESCU, M. FILIPESCU

Flüssig-festes Gleichgewicht. Analytisches Verfahren zur Auswertung der Versuchsdaten 538
S. DANEŞ, FL. DANEŞ

Kriterien zur Verwertung der Effizienz der Trennungsprozesse 544
C. STRĂTULĂ

Hydrodynamik der Verflüssigung im dreiphasigen System mit Flussmitteln im Gegenstrom 549
R. Z. TUDOSE, GH. CRISTIAN

Trocknungsvorgang der Stoffe. III. Trocknungsmodell mit schlagartiger Migration der Feuchtigkeit und in zwei Aufdampfperioden 555
V. RADCENCO

Untersuchung der Irreversibilität der Arbeitsprozesse des Einstufen-Kolbenverdichters. II 560
V. BRÎNZOI, E. CONSTANTINESCU

Einwirkung des Wassers auf Passivität und Pitting einiger Stähle in Methanollösungen und Salzsäure 566
GH. ZUCHI, GH. MORAIT

Spektraluntersuchung im UV der Monoethylphosphonester, Derivate des Salyzilaldehids und des *p*-Dimethylaminobenzaldehyds. VII 571
R. CIUPE, E. FĂGĂRĂŞAN, L. POP

Beiträge zur Gas-chromatographischen Bestimmung des Vinylchlorids in der Atmosphäre 575
T. SIMONESCU, A. SÎRBU

Kennzeichnung der Farben bei säuer-basischen Indikatoren 578
GR. POPA L. VLĂDESCU, E. PREDA

Anwendung kationischer Austauschharze für die Trennung der Ionen $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ im Gegenwart von α-Alanin 582
QUANG TUYEN, I. GRECU

Anionische Komplexverbindungen des Te(IV) in der Analyse und Kontrolle der Arzneimittel. V. Hexabromotelurate (IV) in der Analyse und Kontrolle einiger Alkaloide 585

KURZNACHRICHTEN
I. NEDEA, P. ŞOIMU

Analyse der Phosphordiamidesthere durch Gaschromatographie 587

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei, 139, Bucureşti, C.P. 2010, România

TITTELBLATT: Chemiekombinat, Rimnicu-Vilcea. Teilansicht

SOMMAIRE

* * *

La visite de travail du Camarade Nicolae Ceauşescu dans le Departement de Constanţa 513
SE Î HOA, N. BĂRBULESCU, M. LECA, I. MÎNDRU

Etudes dans le domaine des dérivés spirooxazolidiniques des polyalkylènoxydes. II. La détermination de la polarité des copolymères bloc propylènoxyde par chromatographie gaz-liquide 515
D. ZĂVOIANU, C. BORNAZ

Recherches sur l'hydrolyse des nitriles. L'hydrolyse alcaline de certains nitriles α,β-non saturés dérivés du benzilidène *p*-iso-propylphénylacétonitrile 518
S. RAŞEEV, B. OLTEANU

L'isomérisation catalytique des hydrocarbures alkylaromatiques C_8. III. La cinétique de l'isomérisation des xylènes 521
R. F. PAPE, I. NANU

Contributions à la synthèse de l'acide diméthylmalonique 526
M. HINTS, D. BÂRZU

La récupération de l'ammoniac dans le procédé Solvay avec du lait de dolomite 530
FL. T. BUNUŞ

L'échange isotopique hétérogène dans le système $Ca(OH)_2$/*Ca^{2+} 534
L. FILIPESCU, M. FILIPESCU

L'équilibre liquide-solide. Méthode analytique d'interprétation des données expérimentales 538
S. DANEŞ, FL. DANEŞ

Critères pour l'évaluation de l'efficience des processus de séparation 544
C. STRĂTULĂ

L'hydrodynamique de la fluidisation en système triphasique aux flux en contre-courant 549
R. Z. TUDOSE, GH. CRISTIAN

Le mécanisme du séchage des matériaux. III. Le modèle de séchage avec migration instantanée de l'humidité et deux périodes d'évaporation 555
V. RADCENCO

Etude sur l'irréversibilité des processes de travail du compresseur à piston à un étage. II 560
V. BRÎNZOI, E. CONSTANTINESCU

L'effet de l'eau sur la passivité et le pitting de certains aciers dans des solutions de méthanol et d'acide chlorhydrique 566
GH. ZUCHI, GH. MORAIT

Etude spectrale en UV des esters phosphoniques monoéthyliques dérivés de la salicylaldéhyde et de la *p*-diméthylaminobenzaldéhyde. VII 571
R. CIUPE, E. FĂGĂRĂŞAN, L. POP

Contributions à la détermination gaz-chromatographique du chlorure de vinyl de l'air 575
T. SIMONESCU, A. SÎRBU

La caractérisation de la couleur chez les indicateurs acido-basiques 578
GR. POPA, L. VLĂDESCU, E. PREDA

L'utilisation des résines échangeurs d'ions pour la séparation des ions $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ en présence d'α-alanine 582
QUANG TUYEN, I. GRECU

Complexes anioniques du Te (IV) dans l'analyse et le contrôle des médicaments. V. Les héxabromotellurates (IV) dans l'analyse et le contrôle de certains alcaloïdes 585

BRÈVES COMMUNICATIONS
I. NEDEA, P. ŞOIMU

L'analyse des esters phosphorediamidiques par la méthode de la chromatographie à gaz 587

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010 România

LA COUVERTURE: Le Combinat Chimique de Rimnicu-Vîlcea. Vue partielle

Sesiune de comunicări științifice Rîmnicu-Vîlcea, 2—3 iunie 1977

Pe linia traducerii în viață a sarcinilor ce se desprind din Hotărîrea Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R. din noiembrie 1976, cu privire la creația tehnică și științifică de masă, în zilele de 2—3 iunie 1977 s-au desfășurat la Rîmnicu-Vîlcea lucrările sesiunii de comunicări științifice organizate în cadrul Festivalului Național „Cîntarea României" de către Ministerul Industriei Chimice în colaborare cu Comitetul Uniunii sindicatelor din industria chimică și prelucrarea țițeiului.

Lucrările sesiunii au avut ca temă „Preocupări pentru valorificarea produselor secundare și a subproduselor în vederea creșterii eficienței economice și îmbunătățirii condițiilor de muncă și microclimat". În cadrul acesteia s-au prezentat rezultate obținute de cercetători care își desfășoară activitatea în Institutul central de chimie, în învățămîntul superior tehnic și medical și în industria chimică.

La această manifestare au luat parte: ing. Ioan Istrate, secretar al Comitetului județean-Vîlcea al P.C.R., ing. Mihail Munteanu, președintele Comitetului Uniunii sindicatelor din industria chimică și prelucrarea țițeiului, Mihai Horvath, vicepreședintele Comitetului Uniunii sindicatelor din industria chimică și prelucrarea țițeiului, Gheorghe Rizescu, președintele Consiliului județean al sindicatelor—Vîlcea, ing. Gavril Musca, director general adjunct la Institutul central de chimie, ing. Iustin Dimitriu, director general al Centralei industriale de produse anorganice Rîmnicu-Vîlcea, prof. dr. doc. Ionel Haiduc, prorector al Universității din Cluj-Napoca, prof. dr. Iosif Suciu de la Clinica de boli profesionale din Cluj-Napoca, prof dr. ing. Marius Peculea de la Comitetul de stat pentru energia nucleară, ing. Corneliu Craiu, director adj. al Direcției tehnice a M.I.Ch., cercetători, specialiști, președinți de sindicate, muncitori cu înaltă calificare și alte cadre.

Avînd în vedere importantele resurse secundare pe care le oferă industria chimică, acțiunea de valorificare superioară a produselor secundare și subproduselor, de îmbunătățire continuă a condițiilor de muncă și de prevenire a poluării mediului, a impus necesitatea antrenării unor colective de specialiști din unități ale industriei chimice, cercetători, proiectanți, specialiști din instituții de învățămînt superior tehnic și medical, precum și de la Ministerul Aprovizionării Tehnico-Materiale și Controlul Gospodăririi Fondurilor Fixe, Comitetul de Stat al Planificării, Consiliul Național pentru Protecția Mediului Înconjurător.

Lucrările sesiunii au fost deschise de președintele Uniunii sindicatelor din industria chimică și prelucrarea țițeiului, care a subliniat importanța acordată de conducerea superioară de partid și de stat, personal de secretarul general al Partidului Comunist Român, tovarășul Nicolae Ceaușescu, valorificării superioare a produselor secundare și subproduselor, pentru creșterea eficienței economice a întregii activități și aplicarea rapidă în producție a rezultatelor cercetării științifice. Totodată a transmis participanților un salut din partea conducerii M.I.Ch.

În continuare, ing. Gavril Musca a prezentat un referat cu privire la valorificarea complexă a materiilor prime și utilizarea subproduselor, precum și la preocupările Institutului central de chimie în acest domeniu.

În cadrul sesiunii de comunicări au fost prezentate 17 referate care au scos în evidență preocupări privind valorificarea polimerilor și a elastomerilor uzați, valorificarea unor produse secundare de la fabricarea sodei calcinate, a hidrogenului de la instalația de electroliză, precum și a acidului clorhidric din unele procese tehnologice și a unor subproduse de la fabricarea sărurilor de bariu și crom. S-au făcut referiri importante și la valorificarea CO provenit de la cuptoarele de carbid în acid formic, oxalic și săruri ale acestora.

Dată fiind importanța din ce în ce mai mare ce se acordă reducerii conținutului de clorură de vinil în polimeri, atît pentru asigurarea desfacerii producției de policlorură de vinil în țară și la export, cît și pentru păstrarea stării de sănătate a personalului, în cadrul sesiunii s-au prezentat rezultate deosebite ale unor cercetări proprii care încă din acest an urmează să se aplice în tehnologia de fabricație a PVC. Pe baza unor observații de lungă durată asupra stării de sănătate a personalului, s-au propus remedii privind combaterea intoxicării cu clorură de vinil prin asigurarea etanșeității instalațiilor, eliminarea operațiilor de curățare a autoclavelor și prin aplicarea unor tratamente profilactice verificate, recomandate de Clinica de boli profesionale din Cluj-Napoca.

Discuțiile purtate pe marginea referatelor au scos în evidență conlucrarea rodnică dintre Clinica de boli profesionale din Cluj-Napoca, Universitatea din Cluj-Napoca, Centrul de protecția și igiena muncii din M.I.Ch., unitățile din domeniul chimiei și organele sindicale, precum și preocuparea continuă a cadrelor de specialitate pentru diminuarea noxelor din instalații și mediul înconjurător, în vederea îmbunătățirii continue a condițiilor de lucru și a stării de sănătate a lucrătorilor din industria chimică.

Au fost prezentate, de asemenea, unele referate privind posibilitățile reale de recuperare a mercurului din leșiile uzate rezultate de la instalațiile de electroliză, desulfatarea saramurii reziduale din procesul de cristalizare a sării, precum și aspecte privind epurarea apelor reziduale pe platformele chimice.

A fost organizată totodată și o masă rotundă, la care au fost dezbătute probleme legate de necesitatea valorificării polimerilor uzați și a deșeurilor de materiale plastice.

Sesiunea de comunicări a avut un caracter de lucru, scoțînd în evidență necesitatea creșterii preocupării cercetătorilor și specialiștilor din industria chimică pentru îmbunătățirea unor tehnologii existente, introducerea de noi procedee pentru mărirea eficienței economice prin valorificarea superioară a produselor secundare, a subproduselor și a deșeurilor, probleme majore, ce trebuie soluționate în actualul cincinal al revoluției tehnico-științifice.

Pe baza materialelor prezentate și a discuțiilor care au avut loc între participanții la sesiune, s-a făcut o serie de propuneri valoroase, care urmează să fie aplicate în acest an și în perspectivă în unitățile din cadrul M.I.Ch.

S-au făcut unele propuneri cu privire la necesitatea inventarierii tuturor polimerilor uzați și a deșeurilor de materiale plastice din întreprinderile industriei chimice și stabilirea unor modalități de colectare și de valorificare a acestora în conformitate cu legislația în vigoare.

S-a reținut preocuparea folosirii unor prelucrate din materiale plastice cu polimeri recuperați, în vederea utilizării acestora la obținerea plăcilor ondulate pentru construcții, a cupoletelor pentru betoane, a navetelor industriale etc., în care scop urmează să fie luate măsuri pentru organizarea acestor producții.

O atenție deosebită se va acorda propunerilor care au rezultat din cercetările cu privire la piroliza polimerilor uzați, în vederea utilizării produselor rezultate ca surse secundare de energie sau materii prime pentru alte procese.

Pentru valorificarea unor deșeuri de la combinatele de produse sodice au fost stabilite măsuri concrete ce urmează să se realizeze la întreprinderile respective.

Diminuarea continuă a pierderilor de mercur de la instalațiile de electroliză a clorurii de sodiu face obiectul unor cercetări, urmînd ca rezultatele să-și găsească aplicabilitate imediată.

Valorificarea subproduselor cu conținut de bariu și crom va sta în continuare în atenția cercetătorilor pentru obținerea de noi produse și pentru evitarea poluării mediului.

În vederea aplicării sarcinilor ce reies din Documentele Congresului al XI-lea al P.C.R. de mărire continuă a eficienței economice și de îmbunătățire a condițiilor de muncă este necesar să se intensifice preocuparea pentru valorificarea produselor secundare, a subproduselor și a deșeurilor și să se stabilească noi acțiuni în acest sens.

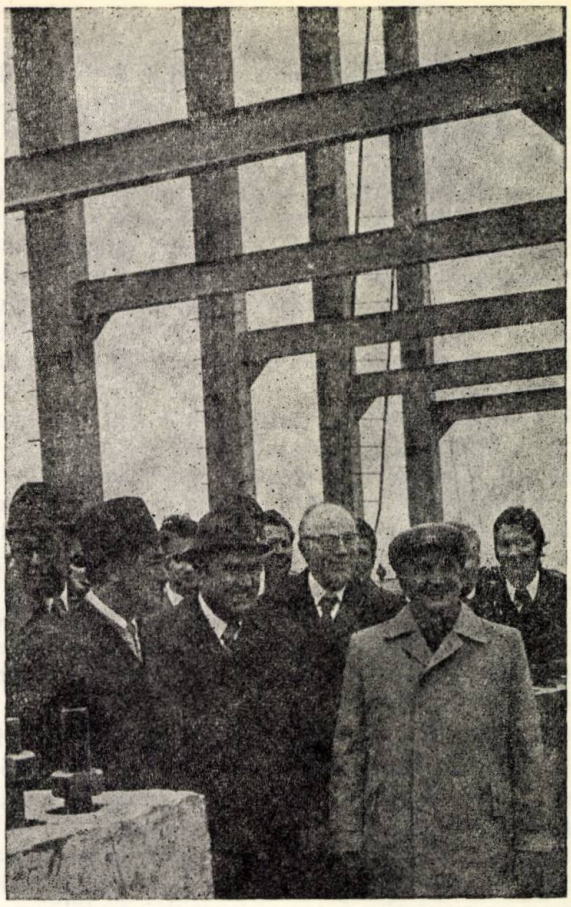
Ministerul Industriei Chimice împreună cu Comitetul Uniunii sindicatelor de ramură vor organiza anual consfătuiri de lucru pe aceste teme. În funcție de problemele stringente ale producției urmează să fie organizate ședințe de lucru pe teme specifice cu toate unitățile interesate, mobilizînd în acest scop cadre din cercetare, proiectare și învățămîntul superior.

MIHAIL MUNTEANU

* * *

Vizita de lucru a tovarășului Nicolae Ceaușescu în județul Constanța

La Năvodari, viitoarea platformă industrială — la nivelul exigențelor cincinalului revoluției tehnico-științifice



Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, a efectuat, în zilele de 27 și 28 mai a.c., o vizită de lucru în județul Constanța—județ care, alături de toate zonele țării, cunoaște, în actualul cincinal,o puternică dezvoltare economică și socială.

La această vizită au participat tovarășii Manea Mănescu, Ion Ioniță, Gheorghe Oprea, Ion Coman, Teodor Coman.

Noua întîlnire a secretarului general al partidului cu muncitori, constructori, țărani, specialiști, cu factori de răspundere din economie, cu activiști de partid a prilejuit o analiză profundă, la fața locului, a modului cum se acționează în județul Constanța pentru înfăptuirea obiectivelor și sarcinilor stabilite de conducerea partidului pentru dezvoltarea acestui județ.

Pe agenda vizitei de lucru a tovarășului Nicolae Ceaușescu au fost înscrise obiective de mare importanță, atît pentru dezvoltarea județului Constanța, cît și a întregii economii: canalul Dunărea — Marea Neagră, platforma petrochimică Năvodari, precum și unități agricole. Cu acest prilej, au fost stabilite măsuri concrete pentru impulsionarea ritmului de lucru și mai buna organizare a muncii, perfecționarea continuă a întregii activități, pentru creșterea continuă a productivității muncii, ridicarea susținută a eficienței economice.

*

La Năvodari, pe malul Mării Negre, constructorii înalță, la indicația secretarului general al partidului, cea mai mare platformă a chimiei românești din actualul cincinal. Realizarea la termen și în bune condiții a acestui important obiectiv prezintă o însemnătate deosebită pentru dezvoltarea și modernizarea atît a industriei chimice, cît și a altor ramuri ale economiei.

Mii de constructori, muncitori și specialiști au făcut o entuziastă primire tovarășului Nicolae Ceaușescu.

La mai puțin de un an, secretarul general al partidului a revenit pe această platformă, pentru a examina, împreună cu cadre de răspundere din ministerele care concură la realizarea acestei investiții, cu specialiști, cu muncitori și tehnicieni, stadiul lucrărilor, pentru a stabili împreună cele mai eficiente măsuri în vederea accelerării ritmului de construcții și montaj la obiectivele de pe platformă, precum și la construcțiile sociale pentru lucrătorii combinatului.

Au fost prezenți la acest dialog de lucru tovarășii Mihail Florescu, ministrul industriei chimice, Vasile Bumbăcea, ministrul construcțiilor industriale, Ioan Avram, ministrul industriei construcțiilor de mașini, conducători ai unor centrale industriale, institute de cercetare și proiectare, un mare număr de specialiști.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu s-a interesat de modul cum se înfăptuiesc programul de activitate elaborat cu prilejul vizitei din iulie anul trecut, indicațiile date de conducerea partidului privind urgentarea lucrărilor pe acest mare șantier. Factorii de răspundere au raportat secretarului general al partidului că proiectanții, constructorii, montorii, specialiștii acționează cu toată hotărîrea pentru a transpune în practică sarcinile stabilite, în așa fel ca instalațiile platformei să înceapă să producă la termen. În acest sens, s-a arătat că, potrivit indicațiilor secretarului general al partidului, s-au întreprins măsuri care au condus la o mai bună organizare a lucrului. Între altele, a fost constituit un

comandament de coordonare a întregii activități de pe această importantă platformă industrială. S-a asigurat o strînsă colaborare cu specialiști cu bogată experiență din mai multe unități de cercetare și inginerie tehnologică, cu Institutul central de chimie, Institutul central de cercetare, proiectare și directivare în construcții, precum și cu cadre didactice din institute de învățămînt tehnic superior, care participă la soluționarea problemelor complexe în scopul realizării aici, la Năvodari, a unei platforme industriale la nivelul exigențelor cincinalului revoluției tehnico-științifice.

Secretarul general al partidului a fost informat că, prin aplicarea acestui ansamblu de măsuri, s-a reușit ca în prezent lucrările de construcții-montaj să intre în ritmul prevăzut, fapt ce va asigura îndeplinirea planului pe trimestrul în curs și pe întregul an.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a fost invitat să urmărească la fața locului modul de desfășurare a lucrărilor la diferite obiective, stadiul acestora. Se lucrează la montajul utilajelor, la instalația de distilare atmosferică și în vid, la parcurile de rezervoare ale rafinăriei.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a apreciat modul de construcție a rezervoarelor, care sînt realizate în sistem rulat, pe baza unei invenții românești, procedeu care a ușurat foarte mult munca montorilor și asigură o mare productivitate. Secretarul general al partidului a cerut factorilor ce concură la realizarea investiției să asigure o puternică mobilizare a forțelor pentru respectarea termenelor de punere în funcțiune, terminarea rafinăriei în anul viitor și începerea prelucrării petrolului. S-a recomandat ca lucrătorii de pe șantier să depășească substanțial planul de investiții pe acest an. Constructorii au arătat că pentru realizarea acestei sarcini, pe care ei sînt hotărîți s-o ducă la îndeplinire, este necesar ca unitățile industriei constructoare de mașini să asigure devansarea termenelor de livrare a utilajelor.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a indicat Ministerului Industriei Construcțiilor de Mașini să întreprindă toate măsurile pentru onorarea solicitărilor constructorilor și montorilor de la Năvodari. În același timp, a recomandat ca atelierul mecanic al platformei să fie astfel conceput încît să asigure întreținerea utilajelor și agregatelor tuturor instalațiilor din această zonă industrială.

Cu satisfacție s-a raportat secretarului general al partidului că pentru nevoile de teren ale platformei, prin construcția unui dig, s-a asigurat recuperarea din mare a unei suprafețe de 47 de hectare.

În centrul preocupărilor proiectanților și constructorilor de aici se situează înfăptuirea sarcinii de mare importanță privind diminuarea consumurilor de materiale și reducerea costului investiției, obținîndu-se față de evaluările inițiale o reducere cu circa 900 milioane lei a costului lucrărilor de construcții-montaj.

Pe parcursul vizitei, tovarășul Nicolae Ceaușescu a urmărit, cu interes, desfășurarea lucrărilor, s-a întreținut cu muncitorii, s-a interesat de cîștigurile ce le obțin. Retribuția medie pe șantier este de 2 600 lei și va spori prin aplicarea noilor măsuri de majorare a retribuției. Constructorii au exprimat calde mulțumiri pentru grija pe care o poartă partidul, secretarul său general pentru ridicarea necontenită a nivelului de trai al celor ce muncesc, a bunăstării întregului popor. În acest context tovarășul Nicolae Ceaușescu a cerut să se acționeze cu mai multă hotărîre pentru asigurarea și pregătirea cadrelor necesare acestui important obiectiv industrial, realizarea construcțiilor de locuințe și sociale.

Mulțumind secretarului general al partidului pentru noua vizită, pentru interesul deosebit cu care urmărește finalizarea acestei mari platforme industriale, pentru indicațiile date, constructorii, toți cei prezenți s-au angajat să nu precupețească nici un efort pentru a înfăptui exemplar sarcinile ce le revin, recomandările făcute, pentru realizarea la termen a puternicei zone industriale Năvodari.

La plecare, tovarășul Nicolae Ceaușescu a fost ovaționat de miile de constructori și montori, care au dat expresie voinței lor hotărîte, asemenea întregului popor, de a face totul pentru îndeplinirea exemplară a sarcinilor ce le revin în acest an, în întregul cincinal, de a transpune în viață hotărîrile Congresului al XI-lea al partidului.

★

În ziua de 28 mai a.c., tovarășul Nicolae Ceaușescu, împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu, tovarășii Manea Mănescu, Ion Ioniță, Gheorghe Oprea, Ion Coman, Teodor Coman, Constantin Dăscălescu și-au continuat vizita de lucru în județul Constanța.

Pe întregul parcurs al vizitei, secretarul general al partidului a fost întîmpinat cu puternic entuziasm, cu sentimente de aleasă stimă și prețuire. La unitățile economice reprezentative pentru industria județului—șantierele navale din Mangalia și Constanța, Întreprinderea textilă „Integrata" s-au făcut analize concrete, s-au dat importante indicații vizînd creșterea eficienței economice, îmbunătățirea în continuare a condițiilor de muncă și de viață ale muncitorilor. O sărbătoare a muncii, a izbînzii și a forței creatoare a constructorilor de nave a constituit-o lansarea la apă a petrolierului „Independența". La Adamclisi au fost inaugurate noul muzeu și monumentul restaurat „Tropaeum Traiani".

Vizita de lucru a tovarășului Nicolae Ceaușescu în județul Constanța, care a prilejuit un nou și rodnic dialog cu oamenii muncii din întreprinderi, șantiere și de pe ogoarele județului, s-a încheiat cu o însuflețită adunare populară.

În cuvîntarea rostită cu acest prilej tovarășul Nicolae Ceaușescu a subliniat: „Am vizitat, de asemenea, șantierul Complexului petrochimic-Năvodari. De data aceasta am constatat cu bucurie, că se depun eforturi susținute pentru recuperarea rămînerii în urmă și pentru a se crea condiții ca, la sfîrșitul anului 1978, primul obiectiv — rafinăria — să intre în funcțiune. De aceea, doresc să adresez felicitări și constructorilor de la acest șantier și să le urez succes în realizarea acestui important obiectiv".

Cuvîntarea secretarului general al partidului a fost urmărită cu deosebită atenție, cu interes și profundă satisfacție de toți cei prezenți, fiind subliniată în repetate rînduri cu vii aplauze, ovații și urale.

* * *

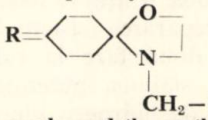
SE Î HOA*
NICOLAE BĂRBULESCU
MINODORA LECA
ILIE MÂNDRU

Studii în domeniul derivaților spirooxazolidinici ai polialchilenoxizilor

II. Determinarea polarității copolimerilor bloc de propilenoxid—etilenoxid prin cromatografie gaz-lichid

D.C. 543.544:678.01

The polarity of the $R-(PO)_m-(EO)_n$ — type block copolymers, where



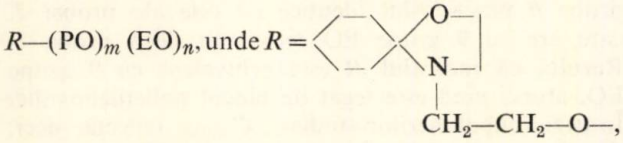
, was determined by reverse gas-liquid chromatography and the mathematical relationship between the polarity determined in this way (C_{MeOH}) and HLB was established.

Aplicarea cromatografiei gaz-lichid pentru caracterizarea fazelor staționare este relativ recentă. Folosind polimerii ca faze staționare, s-au determinat: temperaturi de vitrifiere [1, 2], temperaturi de topire [3], grade de cristalinitate [4], viteze de cristalizare [5], interacțiuni termodinamice în sisteme polimer — solvent [6—12], parametrul de solubilitate a polietilenei [13]. S-a determinat, de asemenea, polaritatea surfactanților neionici, care s-a corelat cu valorile BHL [14—17].

În această lucrare s-a aplicat cromatografia gaz-lichid pentru determinarea polarității unor copolimeri bloc de propilenoxid—etilenoxid, obținuți pe baza ciclohexano-oxa-aza-ciclopentanului. Acest tip de copolimeri prezentînd activitate superficială, pentru a stabili domeniile de aplicare s-au determinat valorile BHL (balanță hidrofil-lipofilă) prin metoda indicelui de apă și s-au corelat cu polaritățile.

Partea experimentală

Substanțe. Copolimerii bloc s-au sintetizat prin copolimerizarea propilenoxidului (PO) cu etilenoxid (EO) folosind ca sistem de inițiere alcoolul spirociclohexano-oxa-aza-ciclopentanoetilic. Copolimerii de tip



au un număr constant de grupe PO și un număr variabil de grupe EO. S-a sintetizat, de asemenea, un copolimer $R-(EO)_n(PO)_m$ (proba 6). Sinteza și purificarea acestora fac obiectul unui brevet [18]. Masele moleculare s-au determinat prin metode fizice: presiune osmotică, viscozimetrie, RMN, și chimice: metoda cinetică și indicele de hidroxil [19]. Din corelarea maselor moleculare cu spectrele RMN s-a determinat procentul în greutate de polietilenoxid. Caracteristicile polimerilor studiați sînt

Tabelul 1

CARACTERISTICILE COPOLIMERILOR BLOC STUDIAȚI

Proba	Masa moleculară medie	Masa moleculară a blocului polipropilenoxidic	EO, % gr.
1	2 466	1 780	20.34
2	2 867	1 780	31,46
3	3 347	1 780	41,27
4	3 672	1 780	46,50
5	4 087	1 780	51,90
6*	2 318	1 780	19,45
7	1 964	1 780	0
8	1 231	—	88,60

* Copolimerul are structura $R—(EO)_{20,7}(PO)_{10,25}$

date în tabelul 1. Ca suport s-a folosit Chromosorb W 60—80 mesh (Carlo Erba). Pentru injectare s-au utilizat hidrocarburi normale de proveniență Carlo Erba și alcool metilic „Reactivul".

Punctele de ceață s-au determinat astfel: în 100 ml apă s-au dizolvat 10 g NH_4Cl, după care s-a adăugat 1 g polimer. Soluția rezultată s-a încălzit cu o viteză de 1°/min. Punctul de ceață a fost temperatura la care turburarea a fost evidentă.

Aparatură și procedee. Determinările s-au realizat cu un cromatograf GCHF 13.3 produs de firma VEB Chromatron, Berlin. Depunerea fazelor staționare s-a făcut prin metoda evaporării din soluții în cloroform. Faza staționară a avut concentrația de 10 — 12%. S-a folosit o coloană cu lungimea de 1 m și diametrul interior de 4 mm. Condiționarea coloanelor s-a făcut timp de două ore în gaz purtător, la un debit de 5—20 ml/min și la temperatura de lucru de 323 K. S-a lucrat izoterm la 323 K, la o temperatură a injectorului de 393—413 K și a detectorului de 413—433 K. S-a folosit detectorul de conductibilitate termică cu hidrogen ca gaz purtător, la un debit de 40—50 ml/min, astfel încît analiza să poată fi efectuată în 15—20 min și să se obțină o rezoluție cît mai bună. S-a injectat un amestec de hidrocarburi normale $C_5 — C_9$, alcool metilic și aer și s-a măsurat timpul de reținere față de picul aerului. În unele cazuri alcoolul metilic s-a injectat separat,

* Universitatea Kim Ir Sen, Phenian, R.P.D. Coreeană, doctorand la Institutul politehnic — București, Facultatea de chimie.

Tabelul 2

TIMPII DE REȚINERE AJUSTAȚI PENTRU PROBELE STUDIATE

Proba	Timpi de reținere ajustați					
	$n-C_6H_{12}$	$n-C_8H_{14}$	$n-C_7H_{16}$	$n-C_8H_{18}$	$n-C_9H_{20}$	CH_3OH
1	8,3	19,8	46,9	111,0	259,8	46,2
2	7,0	16,5	38,6	90,7	214,4	43,0
3	5,5	13,4	31,8	75,4	176,0	41,5
4	5,5	11,9	27,1	63,4	156,8	39,4
5	6,2	14,0	31,9	73,4	166,6	51,0
6	6,9	14,8	35,3	82,9	190,5	41,2
7	7,9	19,0	45,6	111,4	266,0	32,7
8	3,0	6,4	13,9	31,0	68,4	61,6

din cauza suprapunerii cu una dintre hidrocarburi. Timpii de reținere ajustați, t'_R, sînt dați în tabelul 2 și reprezintă media a 3—8 determinări.

Valorile BHL s-au determinat prin metoda titrării cu apă, folosind formula [20]:

$$BHL = 0{,}89\ A + 1{,}11 \qquad (1)$$

unde A este volumul de apă, ml. Rezultatele sînt media a cinci determinări.

Rezultate și discuții

Determinarea polarității polimerilor prin cromatografie gaz-lichid se bazează pe dependența timpului de reținere a unui solvent polar de polaritatea fazei staționare.

Pentru caracterizarea polarității copolimerilor bloc din tabelul 1 s-a folosit numărul aparent de atomi de carbon al alcoolului metilic, C_{MeOH}, propus pentru surfactanții neionici [15, 16]. C_{MeOH} reprezintă numărul de atomi de carbon pe scara hidrocarburilor normale, corespunzător picului de reținere a alcoolului metilic [13]. Determinarea sa se face grafic, din dependența logaritmului timpului de reținere ajustat de numărul de atomi de carbon al hidrocarburilor normale. Interpolînd pe acest grafic $lg\ t'_{R_{MeOH}}$ se obține C_{MeOH}.

Avînd în vedere activitatea superficială a acestor copolimeri și ținînd seamă de natura interacțiunilor care apar între copolimer și faza apoasă, alcoolul metilic reprezintă substanța polară cea mai adecvată.

Plecînd de la faptul că tăria legăturilor de hidrogen scade cu creșterea temperaturii, s-a determinat C_{MeOH} pe unul dintre copolimeri (proba *4*) pentru mai multe temperaturi. Forțele de inducție și orientare scad cu temperatura în același sens, și de aceea s-a determinat numărul de atomi de carbon ai mai multor substanțe polare. Rezultatele sînt date în tabelul 3.

Tabelul 3

DEPENDENȚA NUMĂRULUI APARENT DE ATOMI DE CARBON DE TEMPERATURĂ PENTRU PROBA 4

Substanța	Temperatura, K			
	313	323	333	343
Alcool metilic	7,51	7,51	7,40	7,23
Acetonă	6,83	6,83	6,80	6,76
Eter dietilic	5,61	5,60	5,54	5,52
Cloroform	8,66	8,63	8,61	8,51
Benzen	8,30	8,25	8,16	8,11
Tetraclorură de carbon	7,77	7,77	7,77	7,77

Deci, numărul aparent de atomi de carbon ai unei substanțe polare nu este independent de temperatură, cum consideră H u e b n e r [13]. Din tabelul 3 se observă că valorile sînt identice pentru 313 și 323 K și scad la temperaturi mai mari. Deci, pentru a reflecta întregul ansamblu de forțe de interacțiune, temperatura fazei staționare nu trebuie să depășească 323 K.

În intervalul 333—343 K scăderea C_{MeOH} este cu mult mai pronunțată decît pentru acetonă și eter etilic. De aici, se poate trage concluzia că această scădere este determinată, în primul rînd, de micșorarea energiei legăturilor de hidrogen. Rezultate similare se obțin și din valoarea punctului de ceață, care pentru proba 4 are valoarea de 339 K. După cum se știe, separarea sistemului omogen surfactant — apă în două faze la ridicarea temperaturii se explică prin slăbirea puternică sau chiar dispariția legăturilor de hidrogen dintre surfactant și apă la o anumită temperatură.

Copolimerii sintetizați fiind lichizi sau parafinoși la temperatura camerei, s-a luat ca temperatură de lucru 323 K. În același timp se constată că numărul aparent de atomi de carbon ai tetraclorurii de carbon, substanță nepolară, nu variază cu temperatura.

Pentru a se verifica dacă C_{MeOH} este o măsură a polarității copolimerilor preparați, s-a determinat C_{MeOH} pentru probele *1—5* (tabelul 4) și s-a reprezentat în funcție de procentul de polietilenoxid (fig. 1). După cum se vede, C_{MeOH} crește proporțional cu procentul de polietilenoxid, deci C_{MeOH} descrie adecvat polaritatea.

Dintre valorile C_{MeOH} pentru probele *1—5* și C_{MeOH} pentru R—$(PO)_m$ (proba *7*) se poate stabili contribuția blocurilor polietilenoxidice la valoarea numărului aparent de atomi de carbon, ΔC_{MeOH} (tabelul 4).

R fiind o grupă polară, în polimerii de tip R—$(EO)_n$—$(PO)_m$ polaritatea lui R și $(EO)_m$ se însumează, iar în polimerii de tip R—$(PO)_m(EO)_n$ se scade, fiind la capete opuse. Este de așteptat, deci, ca probele *6* și *1*, care au practic același număr de grupe EO și PO, dar o ordine diferită a blocurilor polare și nepolare, să prezinte valori C_{MeOH} și BHL diferite. Rezultatele, date în tabelul 4 confirmă acest lucru. Astfel, valorile C_{MeOH} și BHL pentru proba *6* practic sînt identice cu cele ale probei *2*, care are cu 9 grupe EO mai mult decît proba *1*. Rezultă că radicalul R este echivalent cu 9 grupe EO, atunci cînd este legat de blocul polietilenoxidic. În cazul copolimerilor studiați, C_{MeOH} reflectă, deci, și ordinea secvențelor nepolare și polare. Prin urmare, corelarea polarității obținută prin cromatografie gaz-lichid cu activitatea superficială, în speță cu valorile

Tabelul 4

C_{MeOH} AI PROBELOR SINTETIZATE

Proba	1	2	3	4	5	6	7	8
C_{MeOH}	7,00	7,17	7,31	7,40	7,47	7,16	6,67	8,93
ΔC_{MeOH}	0,33	0,50	0,64	0,73	0,80	0,49	—	—
BHL	7,96	8,94	10,30	11,00	11,50	8,70	6,50	—

Fig. 1. Dependența C_{MeOH} de procentul în greutate de polietilenoxid.

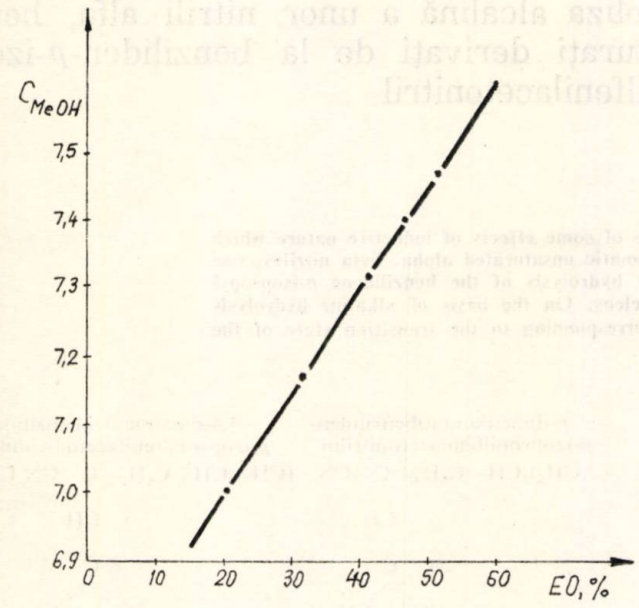
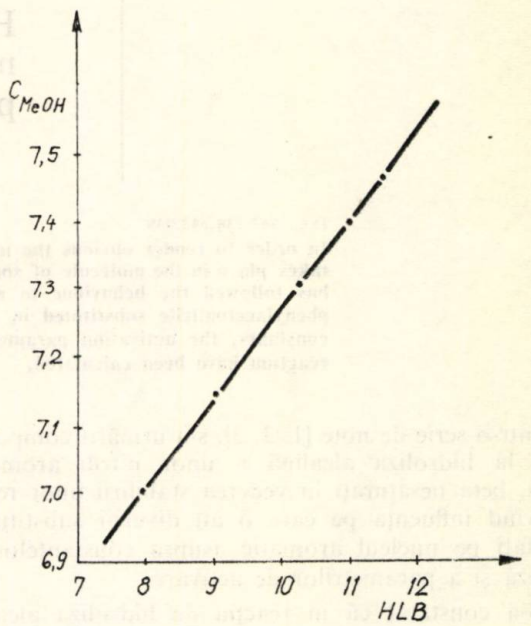


Fig. 2. Dependența C_{MeOH} de BHL.



BHL, se poate face numai pentru o secvență dată a blocurilor polare și nepolare.

Valorile BHL ale copolimerilor de tip $R(PO)_m(EO)_n$, obținute prin metoda titrării cu apă, sînt trecute în tabelul 4. Reprezentînd C_{MeOH} în funcție de BHL se obține o linie dreaptă (fig. 2), a cărei ecuație este:

$$C_{MeOH} = 6{,}74 + 0{,}13\ BHL \qquad (2)$$

Figura 2 și relația (2) au permis corectarea valorii BHL obținută pentru proba *5* prin metoda titrării cu apă. Inițial, s-a obținut valoarea 14,8, care nu se încadra în grafic. Determinările ulterioare au dat într-adevăr valori cuprinse între 11,4 și 11,6.

Relația (2) permite determinarea valorii BHL a copolimerilor bloc de tipul $R(PO)_m(EO)_n$ din valorile C_{MeOH}. Valorile BHL ale amestecurilor binare se pot determina din valorile BHL ale celor doi surfactanți, prin intermediul indicelui de polaritate IP. Numerele C_{MeOH} pot fi transformate în IP cu relația lui Huebner [14]:

$$IP = 100 \lg (c - 4{,}7) + 60 \qquad (3)$$

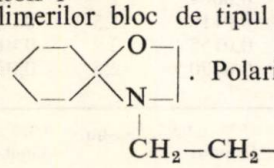
Atît BHL cît și IP fiind funcții liniare de concentrația componentelor, relația dintre BHL și IP se poate obține prin eliminarea concentrației c între relațiile [16, 17]:

$$BHL = (BHL)_1 + \frac{(BHL)_2 - (BHL)_1}{100}\ c \qquad (4)$$

$$IP = (IP)_1 + \frac{(IP)_2 - (IP)_1}{100}\ c \qquad (5)$$

unde indicele 1 se referă la copolimerul cel mai polar, iar 2, la cel mai puțin polar.

Concluzii

C_{MeOH} poate fi folosit ca o măsură a polarității copolimerilor bloc de tipul $R—(PO)_m)\ EO)_n$, unde $R =$  . Polaritatea astfel determinată

reflectă ordinea secvențelor polare și nepolare. S-a stabilit relația matematică dintre BHL și C_{MeOH}, care este valabilă în cadrul clasei amintite și nu poate fi extinsă la clasa cu ordine inversă a secvențelor polare și nepolare.

Se indică modalitatea de obținere a relației dintre BHL și IP pentru amestecuri de copolimeri.

Timpul de determinare a valorii BHL a unui copolimer se reduce la 3—4 ore, dacă s-a trasat în prealabil curba de etalonare.

Polimerii sintetizați pot fi folosiți ca faze staționare pentru separarea hidrocarburilor normale, alcoolilor, cetonelor.

Bibliografie

1. Smidsrod, O. și Guillet, E. J., Macromol., **2**, 1969, p. 272.
2. Hsiung, P. L. și Cates, D. M., J. Appl. Polymer Sci., **19**, 1975, p. 3 051.
3. Lavoie, A. și Guillet, E. J., Macromol., **2**, 1969, p. 443.
4. Guillet, E. J. și Stein, A. N., Macromol., **3**, 1970, p. 102.
5. Gray, D. G. și Guillet, E. J., Macromol., **4**, 1971, p. 121.
6. Paterson, D. J., Tewary, Y. B., Schreiber, H. P. și Guillet, E. J., Macromol., **4**, 1971, p. 356.
7. Summers, W. R., Tewary, Y. B. și Schreiber, H. P., Macromol., **5**, 1972, p. 12.
8. Tewary, Y. B. și Schreiber, H. P., Macromol., **5**, 1972, p. 329.
9. Schreiber, H. P., Tewary, Y. B. și Paterson, D. J., Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed., **11**, 1973, p. 15.
10. Hammers, W. E. și de Ligny, C. L., Rec. Trav. Chim., **88**, 1969, p. 961; **90**, 1971, p. 819, 913; J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed., **12**, 1974, p. 2065.
11. Hammers, W. E., Vaas, L. H. și de Ligny, C. L., J. Polymer Sci., **11**, 1973, p. 499.
12. Hammers, W. E., Bos, B. C., Vaas, L. H., Leomans, Y.J.W.A. și de Ligny, C. L., J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed., **13**, 1975, p. 401.
13. Gosh, S. K., Makromol. Chem., **143**, 1971, p. 181.
14. Huebner, V. R., Analytical Chem., **34**. 1962, p. 488.
15. Broniarz, J., Wisniewski, M. și Szymanovski, J., Tenside, Detergents, **10**, 1973, p. 75: **11**, 1974, p. 27.
16. Leca, M., Lucrările celei de-a IV-a Conferințe internaționale de termodinamică chimică, Montpellier, Franța, VII/15, 1975, p. 107.
17. Leca, M. și Hidalgo Perez, J. R., Rev. Roumaine Chim., **22**, nr. 8, 1977 p, 267.
18. * * * Brevet R.S.R, 53523, 1970.
19. Se, Î. Hoa și Aelenei, N., Buletinul Institutului politehnic-Iași
20. Yutaka, T., II Congr. Surface Activity, IV, 1957, p. 132.

* * *

DINU ZĂVOIANU
CONSTANTIN BORNAZ

Cercetări asupra hidrolizei nitrililor

Hidroliza alcalină a unor nitrili alfa, beta nesaturați derivați de la benziliden-*p*-izopropilfenilacetonitril

D.C. 547.238:542.938

In order to render obvious the influence of some effects of inductive nature which takes place in the molecule of some aromatic unsaturated alpha, beta nitriles, one has followed the behaviour to alkaline hydrolysis of the benzilidene *p*-isopropyl phenylacetonitrile substituted in the nucleus. On the basis of alkaline hydrolysis constants, the activation parameters corresponding to the transition state of the reaction have been calculated.

Într-o serie de note [1, 2, 3], s-a urmărit comportarea la hidroliza alcalină a unor nitrili aromatici alfa, beta nesaturați în vederea stabilirii unor relații privind influența pe care o au diverșii substituenți grefați pe nucleul aromatic asupra constantelor de viteză și a parametrilor de activare.

S-a constatat că în reacția de hidroliză alcalină a nitrililor alfa, beta nesaturați se manifestă efectele electronice respingătoare sau atrăgătoare de electroni ale substituenților grefați pe nucleul aromatic.

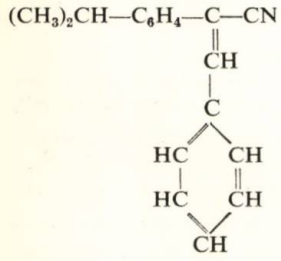
În continuarea cercetărilor, în această notă se tratează despre comportarea în reacția de hidroliză alcalină a unei noi serii de nitrili alfa, beta nesaturați derivați de la benziliden-*p*-izopropilfenilacetonitril.

Nitrilii care se studiază din punct de vedere cinetic sînt următorii:

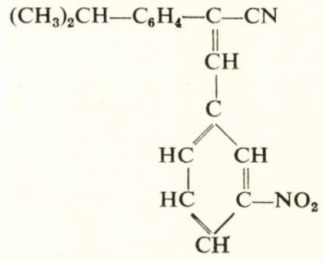
— *p*-izopropilfenilacetonitrilul

$(CH_3)_2CH-C_6H_4CH_2CN$

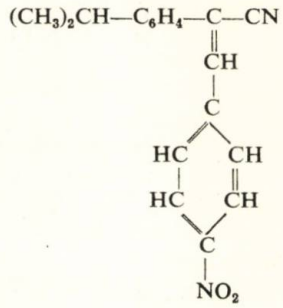
— benziliden-*p*-izopropilfenilacetonitrilul



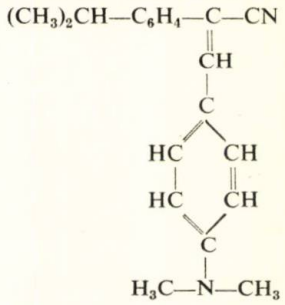
— *m*-nitrobenziliden-*p*-izopropilfenilacetonitrilul



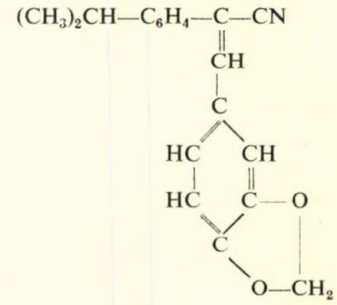
— *p*-nitrobenziliden-*p*-izopropilfenilacetonitrilul



— *p*-dimetilaminobenziliden-*p*-izopropilfenilacetonitrilul



— 3,4-dioximetilenbenziliden-*p*-izopropilfenilacetonitrilul



Nitrilii studiați au fost sintetizați pentru prima dată în literatură, rezultatele fiind consemnate într-o lucrare anterioară [4]. Hidroliza lor alcalină s-a făcut după o tehnică experimentală folosită în cercetările anterioare [5], iar rezultatele obținute sînt trecute în tabelele 1—2.

Tabelul 1

HIDROLIZA NITRILILOR α,β NESATURATI LA 99,8°C

$a = 0{,}2480$ moli/1; $b = 0{,}9980$ moli/1

p-Izopropilfenilacetonitril		Benziliden-*p*-izopropilfenilacetonitril		*m*-Nitrobenziliden-*p*-izopropilfenilacetonitril	
t, h	*x*	*t*, h	*x*	*t*, h	*x*
0	0	0	0	0	0
0,9	0,0357	0,33	0,0021	0,5	0,0021
1,25	0,0473	0,66	0,0042	1	0,0032
1,58	0,0580	1	0,0064	1,5	0,0043
1,9	0,0668	1,35	0,0085	2	0,0064
2,25	0,0756	1,66	0,0106	2,5	0,0074
				3	0,0095
$k_{mediu} = 0{,}172 \pm 0{,}01$ l/mol.h;		$k_{mediu} = 0{,}026 \pm 0{,}01$ l/mol.h;		$k_{mediu} = 0{,}013 \pm 0{,}01$ l/mol.h;	
p-Nitrobenziliden-propilfenilacetonitril		*p*-Dimetilaminobenziliden-*p*-izopropilfenilacetonitril		3,4-Dioximetilen benziliden-*p*-izopropilfenilacetonitril	
t,h	*x*	*t*, h	*x*	*t*, h	*x*
0	0	0	0	0	0
0,5	0,0021	0,5	0,0032	0,5	0,0042
1	0,0032	1	0,0064	1	0,0085
1,5	0,0053	1,5	0,0116	1,5	0,0117
2	0,0074	2	0,0158	2	0,0148
2,5	0,0095	2,5	0,0190	2,5	0,0222
$k_{mediu} = 0{,}015 \pm 0{,}02$ l/mol.h;		$k_{mediu} = 0{,}030 \pm 0{,}02$ l/mol.h;		$k_{mediu} = 0{,}032 \pm 0{,}02$ l/mol.h;	

Tabelul 2

HIDROLIZA NITRILILOR α, β NESATURAȚI LA 117°C

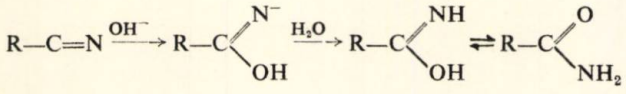
$a = 0{,}2480$ moli/l; $b = 0{,}9980$ moli/l

p-Izopropilfenil-acetonitril		Benziliden-*p*-izopropil-fenilacetonitril		*m*-Nitrobenziliden-*p*-izo-propilfenilacetonitril	
t, h	*x*	*t*, h	*x*	*t*, h	*x*
0	0	0	0	0	0
0,16	0,0190	0,5	0,0080	0,25	0,0024
0,33	0,0380	1	0,0149	0,5	0,0047
0,50	0,0552	1,5	0	0,75	0,0061
0,66	0,0714	2	0,0218	1	0,0075
0,83	0,0811	2,5	0,0288	1,25	0,0099
1	0,0909		0,0358	1,5	0,0103
$k_{mediu} = 0{,}503 \pm 0{,}02$ l/mol.h;		$k_{mediu} = 0{,}063 \pm 0{,}002$ l/mol.h;		$k_{mediu} = 0{,}034 \pm 0{,}003$ l/mol.h;	

p-Nitrobenziliden-*p*-izopropilfenil-acetonitril		*p*-Dimetilaminobenzili-den-*p*-izopropilfenil-acetonitril		3,4-Dioximetilenbenzili-den-*p*-izopropilfenil-acetonitril	
t, h	*x*	*t*, h	*x*	*t*, h	*x*
0	0	0	0	0	0
1	0,0113	0,25	0,0042	0,25	0,0051
1,25	0,0136	1,5	0,0238	0,5	0,0112
1,5	0,0160	1,75	0,0270	0,75	0,0172
1,75	0,0172	2	0,0303	1	0,0214
2	0,0195	2,25	0,0336	1,25	0,0247
				1,5	0,0280
$k_{mediu} = 0{,}044 \pm 0{,}003$ l/mol.h;		$k_{mediu} = 0{,}067 \pm 0{,}001$ l/mol.h;		$k_{mediu} = 0{,}034 \pm 0{,}003$ l/mol.h;	

Interpretarea rezultatelor

Din examinarea datelor cuprinse în tabelele 1—2 se constată că reacția de hidroliză alcalină a seriei de nitrili studiați urmează mersul reacțiilor bimoleculare cu mase neechivalente, ceea ce confirmă mecanismul propus de R e m i c k și care constă în atacul nucleofil al ionului oxidril asupra atomului de carbon al grupării funcționale nitril:



Cu ajutorul constantelor de viteză s-au calculat parametrii de activare, energia de activare, entalpia de activare și entropia de activare, care sînt trecute în tabelul 3.

Din datele cuprinse în acest tabel se observă că prin introducerea electronilor π în molecula nitrilului de referință (seria benzilidennitrililor) are loc o conjugare caracteristică sistemelor α, βnesaturate, conjugare care determină polarizarea inversă a grupării funcționale nitril. Ca urmare, constantele de viteză la cele două temperaturi scad simțitor pentru toți nitrilii α, β nesaturați, comparativ cu nitrilul de referință (*p*-izopropilfenilacetonitrilul).

Prin introducerea grupărilor NO_2, atrăgătoare de electroni, în molecula benziliden-*p*-izopropilfenil-acetonitrilului, se constată scăderea constantelor de viteză comparativ cu termenul de referință, iar prin introducerea grupărilor respingătoare de electroni (*p*-dimetilamino-3,4-dioximetilen) se constată o creștere ușoară a constantelor de viteză.

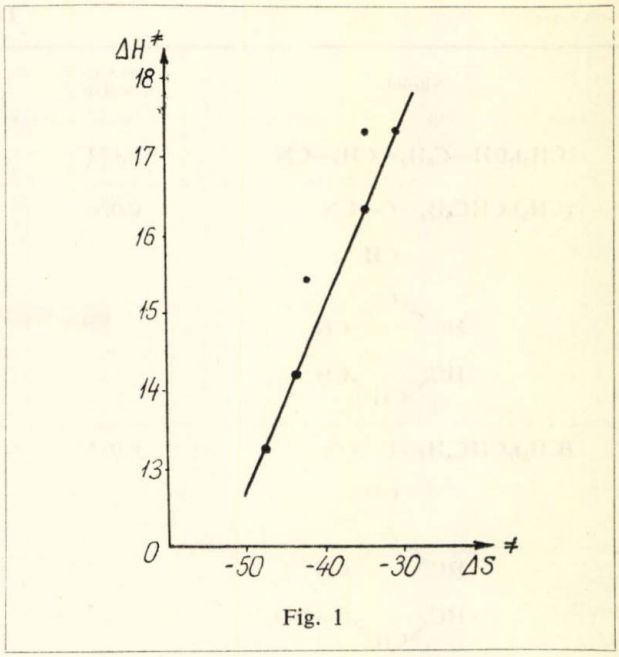


Fig. 1

Parametrii de activare

Examinînd datele referitoare la valorile entropiilor de activare și ale entalpiilor de activare, se poate reprezenta grafic variația celor doi parametri, unul față de celălalt, obținîndu-se o dreaptă caracteristică corespunzătoare relației izocinetice (fig. 1):

$$\Delta H^{\neq} = 38{,}3 + 590{,}1\ \Delta S^{\neq}$$

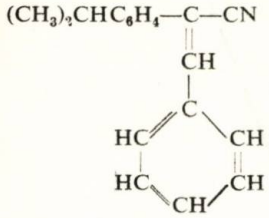
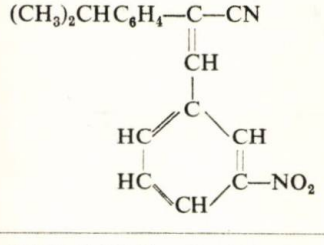
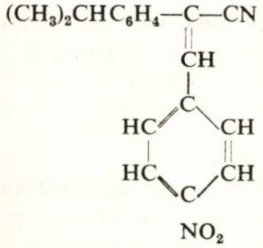
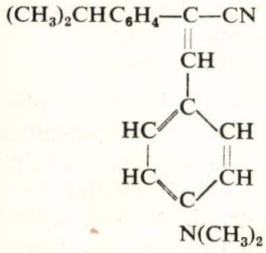
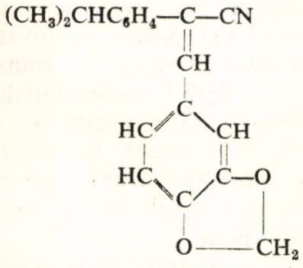
Din datele consemnate în tabelul 3 se observă că exceptînd *p*-nitrobenziliden-*p*-izopropilfenilacetonitrilului, seria α, βnesaturată prezintă entalpii și entropii de activare mai mici decît nitrilul de referință, *p*-izopropilfenilacetonitrilul. Această scădere a valorilor parametrilor de activare se explică prin existența efectelor inductive și electromere care determină diminuarea inhibiției polare a solvatării centrului de reacție mai mult în starea de tranziție a reacției de hidroliză alcalină decît în starea inițială.

Analizînd datele referitoare la izomerii cu gruparea NO_2 în moleculă, se constată că prezența grupării NO_2 în poziția meta diminuează mai mult inhibiția polară a solvatării centrului de reacție decît dacă se află în poziția para.

Probabil, diferența de comportare între pozițiile meta și para se datorește faptului că în poziția meta acționează numai efectul inductiv, în timp ce în poziția para acționează ambele efecte, inductiv și electromer.

Prin diminuarea inhibiției polare a solvatării centrului de reacție, este permisă orientarea moleculelor solventului în jurul centrului de reacție, în starea de tranziție mai mult decît în starea inițială, numărul mișcărilor interne ale radicalilor legați de centrul de reacție scăzînd simțitor. Entalpiile și entropiile de activare au valori mai mici. Acest efect de diminuare a inhibiției polare a centrului de reacție este și mai pronunțat în cazul *p*-dimetilamino-*p*-izopropilfenil-

Tabelul 3

Nitrilul	$k_{99,8°C}$, l/mol·h	$k_{117°C}$, l/mol·h	E, kcal/mol	$\Delta H^{\neq}$, kcal/mol	$\Delta S^{\neq}$, u·e
$(CH_3)_2CH—C_6H_4—CH_2—CN$	0,172	0,503	18,2	17,4	−31
	0,026	0,063	15	14,2	−43,5
	0,013	0,034	16,2	15,4	−42
	0,015	0,044	18,2	17,4	−36,6
	0,030	0,067	13,6	12,8	−47
	0,032	0,088	17,1	16,3	−35

acetonitrilului, pentru a se atenua la termenul cu 3,4-dioximetilen.

În concluzie, în lucrarea de față au fost examinate și puse în evidență efectele de natură polară care se pot manifesta în cursul reacției de hidroliză alcalină a nitrililor α, β nesaturați derivați de la benziliden-*p*-izopropilfenilacetonitril.

Bibliografie

1. Zăvoianu, D. Chemistry Oil and Gas in Romania, nr. 4, 1969, p. 16.
2. Zăvoianu, D. Analele Univ. București. Seria Științele naturii, nr. 2, 1971, p. 183.
3. Zăvoianu, D. și Cavadia, E., Rev. Chim., București, **22**, nr. 8, 1971, p. 464.
4. Zăvoianu, D. Analele Univ. București, Seria Științele naturii, nr. 1, 1973, p. 85.
5. Angelescu, E., Vasiliu, G., Zăvoianu, D. și Nan, F., Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R., 3, 1961, p. 459.

SERGIU RAȘEEV
BUJOR OLTEANU

Izomerizarea catalitică a hidrocarburilor alchilaromatice C_8

III. Cinetica izomerizării xilenilor*

D.C. 547.534.2:542.952.1

The kinetic studies have been carried out in a pilot installation where the working conditions have been established in such a way that the diffusional stages did not practically affect the global speed and the conversions being very low, the reactor could be considered differential. It has been established that the xylene isomerization reaction in the presence of platinum bifunctional catalysts on alumo-silica was of the 1-st order, where the isomerization of orto-xylene and reverse take place through the agency of meta-xylene.

Studii cinetice asupra izomerizării xilenilor au fost efectuate de mai mulți cercetători. Brown și Jungk [1] au studiat cinetica izomerizării *o*- și *p*-xilenului pe catalizator Friedel-Crafts; Silvestri și Prater au folosit un catalizator de alumosilice, cercetările fiind efectuate cu xileni în fază de vapori la 510°C și 14,5 at. Autorii au aplicat modelele lui Wei și Prater, considerînd reacțiile de izomerizare a xilenilor pseudoomogene de ordinul întîi, iar reacțiile secundare, de disproporționare, de ordinul doi.

Studii cinetice mai recente au fost efectuate de către Hanson și Engel [4] cu catalizatori de alumosilice. Autorii au considerat ca etapă determinantă a vitezei de reacție adsorbția *m*-xilenului și au folosit pentru prelucrarea datelor metodele simplificate ale lui Watson [6].

Din cele arătate rezultă că în cercetarea izomerizării xilenilor nu au fost efectuate studii cinetice cu catalizatori bifuncționali cu platină pe suport de alumosilice, problemă căreia îi sînt consacrate cercetările redate în acest articol.

Partea experimentală

Pentru efectuarea cercetărilor s-a folosit o instalație experimentală cu strat fix de catalizator și flux continuu, precum și tehnica de lucru descrisă într-o lucrare anterioară [15].

Pentru obținerea unora dintre datele necesare studiului cinetic s-a lucrat la viteze gravimetrice mari (~ 1000 g/g · h), condiții în care conversiile au fost foarte mici — reactorul putînd fi considerat diferențial, iar reacțiile, la alimentare cu substanțe pure, ireversibile. În acest scop s-a folosit tehnica diluției cu cuarț, folosind $0,5 \div 1$ g catalizator.

Verificările efectuate cu cuarț au arătat că acesta nu promovează reacții de izomerizare. În amestec cu catalizatorul, la aceeași viteză de volum raportată la catalizator, prezența cuarțului mărește conversia cu pînă la 8%, majorare ce poate fi datorată continuării, pe granulele de cuarț, a reacțiilor activate pe centri activi. Considerînd că aceste erori nu sînt importante, pentru experiențele realizate la viteze gravimetrice mari (~ 1000) s-a adoptat această tehnică de lucru.

În scopul eliminării influențelor etapelor difuzionale, s-a efectuat o serie de determinări cu *p*- și *o*-xilen, pentru a se alege astfel condițiile de lucru, încît aceste etape să nu afecteze practic viteza globală.

Fiind cunoscut faptul că grosimea stratului-limită este o funcție inversă a criteriului Reynolds, rezultă că, în aceleași condiții de temperatură și alimentare, viteza difuziunii externe crește cu mărirea acestui parametru, ea devenind eventual un factor limitativ al vitezei globale numai la valori Reynolds mici.

În consecință influența difuziunii externe asupra vitezei globale de reacție a fost studiată modificînd viteza liniară prin stratul de catalizator, cu menținerea constantă a temperaturii, presiunii și vitezei de volum. S-a variat fie cantitatea de catalizator, fie diametrul reactorului utilizat.

În toate cazurile s-a avut grijă să se respecte condițiile prescrise de Schwartz-Smith [17] și Keulemans [7] pentru asigurarea regimului de curgere piston, și anume: raport de minimum 32 între diametrul reactorului și diametrul granulelor și o înălțime a stratului mai mare decît de 10 ori diametrul granulelor de catalizator folosite.

Rezultatele acestor experimentări sînt date în tabelul 1.

Rezultă că în limitele de variație a criteriului Reynolds, care au fost posibile ținînd seamă de limitările dimensionale ale reactorului și stratului de catalizator arătate, difuziunea externă nu influențează practic viteza globală de reacție la temperaturi de pînă la 470°C.

Cum restricțiile menționate nu au permis varierea numărului Reynolds între limite suficient de largi, rezultatele obținute au fost completate cu determinări comparative efectuate cu instalația experimentală de laborator în condițiile de lucru folosite într-o instalație industrială. În acest scop, în instalația de laborator a fost folosit amestecul tehnic de

* Nota a II-a a apărut în Rev. Chim. **28**, nr. 4, 1977, p. 319.

Tabelul 1

VERIFICAREA DIFUZIUNII EXTERNE
MATERIA PRIMĂ: *p*-XILEN 99,1%, *m*-XILEN 0,6%, ETILBENZEN 0,3%
CATALIZATOR DE IZOMERIZARE — „IZ" dg = 0,56 mm

WHSV, g/g·h	Cantitatea de catalizator G,g	Diametrul reactorului D_T,mm	Compoziția izomerizatului, % gr.										Conversie totală, %	V, m/s	Re
			P+N	B	T	EB	PX	MX	OX	TMB	AG	C_1—C_4			
t = 470°C; π = 12 atm.															
0,988	5,0312	22	0,4	0,3	4,5	3,1	20,1	44,6	20,2	3,2	0,3	3,3	79,0	0,00049	0,270
0,993	10,121	22	0,58	0,4	5,4	3,4	19,1	42,5	20,6	3,7	0,5	3,32	80,0	0,001	0,550
1,005	20,04	22	0,7	0,5	5,6	3,4	19,6	42,6	19,7	4,2	0,3	3,4	79,5	0,00205	1,130
1,01	20,1	40	0,7	0,6	6,2	3,3	19,5	42,1	19,8	4,1	0,3	3,4	79,6	0,000614	0,340
t = 471°C; π = 12 atm.															
2,11	10,05	22	0,7	0,3	4,3	2,0	19,9	46,6	19,8	2,8	0,1	3,5	79,2	0,0167	0,920
2,09	10,05	40	0,8	0,3	4,5	2,3	20,1	44,9	20,1	3,4	0,2	3,4	79,0	0,00495	0,270
10,3	10,05	22	0,1	0,2	1	0,6	39,6	46,8	10,4	0,8	—	0,5	59,5	0,126	6,98
10,25	10,05	40	0,3	0,2	1,1	0,8	40,7	45,7	9,6	0,8	—	0,8	58,4	0,038	2,10
30,8	10,05	22	—	0,1	0,6	0,5	71,9	24,4	1,7	0,6	—	0,2	27,2	0,34	18,85
30,4	10,05	40	0,1	0,2	0,8	0,6	72,4	23,3	1,8	0,6	—	0,2	26,7	0,107	5,93
49,3	10,057	22	—	0,1	0,3	0,5	77,7	19,8	1,0	0,5	—	0,1	21,4	0,6	33,27
49,4	10,05	40	urme	0,1	0,4	0,5	78,47	18,7	1,2	0,52	—	0,1	20,64	0,182	10,09
99,4	10,05	22	—	0,1	0,2	0,4	86,4	12,4	0,3	0,2	—	—	12,7	1,24	68,75
99,9	10,05	40	—	0,1	0,2	0,4	88,1	10,7	0,3	0,2	—	—	10,0	0,374	20,73

xileni din alimentarea instalației industriale și s-a lucrat la regimul tehnologic al acesteia. Comparînd rezultatele astfel obținute în instalația experimentală de laborator la Re = 14 cu rezultatele din instalația industrială la Re peste 200, s-a constatat că nici în acest caz conversia nu este sensibil influențată de modificarea criteriului Reynolds.

Pe baza acestor rezultate s-a apreciat că difuziunea externă nu influențează vitezele globale de reacție în domeniul temperaturilor la care se lucrează în mod curent în instalațiile care folosesc catalizatori bifuncționali cu platină pe suport de alumosilice.

Difuziunea internă a fost studiată prin observarea efectului reducerii dimensiunilor medii ale particulelor de catalizator de la 1,6 la 0,56, 0,33, 0,163 și 0,13 mm, folosind pentru alimentare atît *p*-xilen, cît și *o*-xilen.

Deoarece frînarea transferului reactanților în pori se accentuează odată cu creșterea temperaturii, studiul a fost efectuat pentru temperatura de 470°C.

Pentru exprimarea valorică a influenței difuziunii interne asupra procesului de izomerizare, s-a calculat factorul de eficacitate (f) folosind metoda Thiele modificată, în scopul evitării necesității cunoașterii formei ecuației cinetice specifice procesului [13].

Rezultatele obținute (tabelul 2) dovedesc că în cazul granulelor de catalizator cu diametrul mai mic de 0,56 mm efectul difuziunii în pori poate fi neglijat. Din aceste considerente, pentru calculul datelor cinetice s-au folosit rezultatele obținute în experiențele efectuate cu granule de catalizator cu diametrul mediu de pînă la 0,56 mm.

Studiile cinetice au fost efectuate la temperaturile de 430 și 470°C.

Presiunea de lucru în toate cazurile a fost de 11,6 at, iar raportul molar H_2:HC a fost menținut constant

Tabelul 2

FACTORI DE EFICACITATE CALCULAȚI PENTRU t = 470°C; π = 12 atm; H_2 : HC = const.

Diametrul mediu al granulelor, mm	Alimentare	
	p-xilen	*o*-xilen
0,13	0,99	0,97
0,33	0,98	0,97
0,56	0,95	0,90
1,6	0,73	0,69

la o valoare uzual folosită în instalațiile industriale.

Pe baza datelor experimentale au fost întocmite graficele din figura 1.

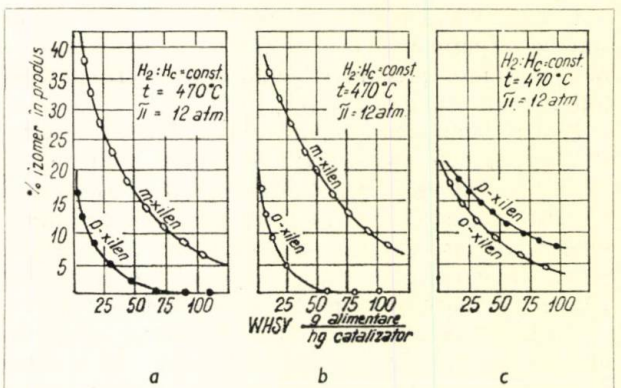
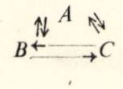


Fig. 1. Izomerizarea xilenilor în prezența catalizatorului bifuncțional de platină pe suport de alumosilice:
a—conversia *o*-xilen în *m*-xilen; *b*—conversia *p*-xilen în *m*-xilen. *c*—conversia *m*-xilen în *m*-xilen și *o*-xilen.

Deducerea ecuațiilor cinetice

Din analiza datelor experimentale obținute rezultă că la viteze volumare mari din *o*-xilen și din *p*-xilen se formează numai *m*-xilen (fig. 1).

Formarea *o*-xilenului din *p*-xilen și invers nu are loc decît după ce în produsul de reacție s-a format o cantitate suficientă de *m*-xilen:

a) $A \underset{k'_{-1}}{\overset{k'_1}{\rightleftharpoons}} B \underset{k'_{-2}}{\overset{k'_2}{\rightleftharpoons}} C$ b) 

Pe baza datelor experimentale obținute reacția de izomerizare a xilenilor trebuie considerată ca un proces reversibil succesiv de forma „a", și nu de forma „b" cum s-ar putea presupune.

Aceste constatări corespund cu mecanismul adoptat de Hanson—Engel [4] în cercetările efectuate cu catalizatori de alumosilice.

În ceea ce privește lucrarea anterioară a lui Silvestri și Prater [18], care adoptă pentru catalizator de alumosilice schema (b), trebuie observat că autorii obțin o constantă de viteză pentru izomerizarea *p*-xilen → *o*-xilen de 37,1 ori mai mică decît pentru izomerizarea *p*-xilen → *m*-xilen și de 27,2 ori mai mică decît pentru *m*-xilen → *o*-xilen. Avîndu-se în vedere erorile experimentale, intervalul nu prea larg de viteze de volum (varierea cu un ordin), metodele statistice folosite pentru obținerea constantelor, ceea ce a dus la afectarea lor de reacțiile secundare, și valorile mici ale constantelor de viteză pentru izomerizarea arto-para-obținute, se poate aprecia că și datele din această lucrare, pledează pentru adoptarea schemei cinetice „a".

Adoptînd schema cinetică globală „a", neglijînd reacțiile secundare, pentru alimentare cu componentul *A*, se poate scrie:

$$\begin{aligned} -r_A &= k'_1 Q_A - k'_{-1} \cdot Q_B, \\ r_B &= k'_1 Q_A - k'_{-1} Q_B + k'_{-2} Q_C - k_2 Q_B, \\ r_C &= k_2 Q_B - k'_{-2} Q_C \end{aligned} \qquad (1)$$

Acceptînd adsorbția Langmuir, că procesul are loc în domeniul de reacție, și considerînd egale constantele de echilibru de adsorbție pentru cei trei xileni:

$$K_A = K_B = K_C = K_X$$

se poate scrie:

$$\begin{aligned} Q_A &= K P_A \\ Q_B &= K P_B \\ Q_C &= K P_C \end{aligned} \qquad (2)$$

în care:

$$K = \frac{K_X}{P_H K_H} \cdot \frac{1}{1 + \frac{K_X}{P_H K_H}(P_A + P_B + P_C)} \qquad (3)$$

Neglijînd reacțiile secundare și considerînd presiunae parțială a hidrogenului constantă, avînd în vedere excesul mare de hidrogen, se admite că:

$$P_A + P_B + P_C = \text{const. și } P_H = \text{const.},$$

rezultă posibilitatea de a se îngloba constanta K în constantele de viteză, sub forma:

$$k_1 = K k'_1,\ k_{-1} = K k'_{-1},\ k_2 = K k'_2,\ k_{-2} = K k'_{-2}$$

iar sistemul de ecuații de viteză (1) devine:

$$\begin{aligned} -r_A &= k_1 P_A - k_{-1} P_B, \\ r_B &= k_1 P_A - k_{-1} P_B + k_{-2} P_C - k_2 P_B \\ r_C &= k_2 P_B - k_{-2} P_C \end{aligned} \qquad (4)$$

adică identice cu cele corespunzătoare unui proces omogen.

Exprimînd, pentru procesul în flux, vitezele de reacție prin ecuații de forma:

$$r_i = F_{i_A} \frac{\mathrm{d}\, X_i}{\mathrm{d}\, W} \qquad (5)$$

și ținînd seamă că X_i și F_i sînt exprimați numai față de hidrocarbură:

$$X_i = \frac{1+n}{\pi} P_i \qquad (6)$$

sistemul de ecuații diferențiale care rezultă din ecuațiile (4) dacă se ține seama de exprimările de forma (5) și (6), devine:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}\, p_A}{d\left[\frac{\pi \cdot W}{(1+n) F_{0_A}}\right]} &= k_{-1} P_B - k_1 P_A, \\ \frac{\mathrm{d}\, p_B}{d\left[\frac{\pi \cdot W}{(1+n) F_{0_A}}\right]} &= k_1 P_A - k_{-1} P_B + k_{-2} P_C - k_2 P_B, \\ \frac{\mathrm{d}\, p_C}{d\left[\frac{\pi \cdot W}{(1+n) F_{0_A}}\right]} &= k_2 P_B - k_{-2} P_C, \end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

Introducînd notația:

$$F_G = \frac{\pi \cdot W}{(1+n) F_{0_A}}, \qquad (8)$$

și ținînd seamă că reacțiile secundare sînt neglijate, iar alimentarea se face cu component *A* pur, ceea ce permite să se considere:

$$P_{A_0} = P_A + P_B + P_C,$$

rezultă în final:

$$P_A = P_{A_0}\left[\frac{k_{-1}}{\gamma_1}\frac{k_{-2}}{\gamma_2} + \frac{\gamma_1^2 - \gamma_1(k_{-1}+k_{-2}+k_2) + k_{-1}k_{-2}}{\gamma_2(\gamma_2-\gamma_1)} \times \right.$$

$$\left. \times e^{\gamma_1 F_G} + \frac{\gamma_2^2 - \gamma_2(k_{-1}+k_{-2}+k_2) + k_{-1}k_{-2}}{\gamma_2(\gamma_2-\gamma_1)} \cdot e^{-\gamma_2 F_G}\right] \qquad (9)$$

$$P_B = k_1 P_{A_0}\left[\frac{k_{-2}}{\gamma_1\gamma_2} + \frac{k_{-2}-\gamma_1}{\gamma_1(\gamma_1-\gamma_2)}\cdot e^{-\gamma_1 F_G} + \right.$$

$$\left. + \frac{k_{-2}-\gamma_2}{\gamma_2(\gamma_2-\gamma_1)}\cdot e^{-\gamma_2 F_a}\right] \qquad (10)$$

$$P_C = k_1 k_2 P_{A_0}\left[\frac{1}{\gamma_1\gamma_2} + \frac{1}{\gamma_1(\gamma_1-\gamma_2)}\cdot e^{-\gamma_1 F_G} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{\gamma_2(\gamma_2-\gamma_1)}\cdot e^{-\gamma_1 F_G} + \frac{1}{\gamma_2(\gamma_2-\gamma_1)}\cdot e^{-\gamma_2 F_G}\right] \qquad (11)$$

în care γ_1 şi γ_2 sînt rădăcinile cu semn schimbat ale ecuaţiei:

$$\gamma^2 + \gamma(k_1 + k_2 + k_{-1} + k_{-2}) + k_1 k_{-2} + k_{-1} k_{-2} + k_1 k_2 = 0$$

În mod analog se deduc ecuaţiile pentru alte compoziţii ale alimentării.

Pentru lucrul la alte presiuni pe sistem sau rapoarte molare hidrogen : hidrocarbură în afara valorilor corespunzătoare care intervin conform ecuaţiei (8), în exprimarea lui F_G, trebuie să se ţină seamă de faptul că aceşti parametri intervin indirect în ecuaţia (3) şi, în consecinţă, modifică valoarea constantelor de viteză.

Explicitînd aceşti parametri tehnologici în expresiile constantelor de viteză, se ajunge, prin calcule elementare, la forma:

$$k_i = k_i' \frac{n + \frac{1}{\pi}}{n\frac{K_H}{K_x} + 1} \qquad (12)$$

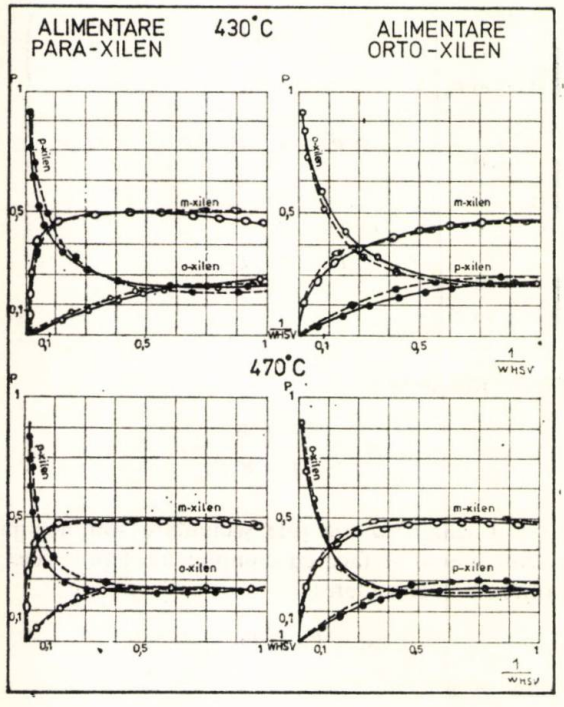


Fig. 2. Conversiile calculate şi experimentale pentru izomerizarea xilenilor în prezenţa catalizatorului bifuncţional de platină pe suport de alumosilice —o—o— *o*-xilen conversie calculată; —O—O— *m*-xilen conversie calculată; —●—●— *p*-xilen conversie calculată; ---o---o--- *o*-xilen conversie experimentală; ---O---O--- *m*-xilen conversie experimentală; ---●---●--- *p*-xilen conversie experimentală.

Determinarea constantelor cinetice

Din datele experimentale obţinute rezultă că la viteze mari de volum, în cazul alimentării cu *o*- sau *p*-xilen pur, se obţin conversii de cîteva procente, ceea ce permite ca reacţiile inverse să fie neglijate, iar reactorul considerat diferenţial. În aceste condiţii, prima şi ultima dintre ecuaţiile (7), scrise pentru cele două alimentări, devin:

$$\frac{P_{A_0} - P_A}{\pi W/(1+n)F_{0_A}} = k_1 \frac{P_{A_0} + P_A}{2}$$

$$\frac{P_{C_0} - P_C}{\pi W/(1+n)F_{0_C}} = k_{-2} \frac{P_{C_0} + P_C}{2} \qquad (13)$$

Folosind aceste ecuaţii şi datele experimentale obţinute la vitezele maxime de volum în cazul alimentării cu *o* şi *p*-xilen la temperaturile de 430 şi 470°C au fost calculate constantele k_1 şi k_{-2} care sînt redate în tabelul 3.

Pentru reacţiile inverse, constantele de viteză k_{-1} şi k_2 au fost calculate folosind constantele de echilibru calculate din datele termodinamice publicate de Rossini [16].

Tabelul 3

	430°C	470°C
k_1	$1{,}111.10^{-5}$ moli/s.g.at	$2{,}366.10^{-5}$ moli/s.g.at
k_{-1}	$0{,}520.10^{-5}$ moli/s.g.at	$1{,}137.10^{-5}$ moli/s.g.at
k_2	$1{,}130.10^{-5}$ moli/s.g.at	$2{,}043.10^{-5}$ moli/s.g.at
k_{-2}	$2{,}519.10^{-5}$ moli/s.g.at	$4{,}541.10^{-5}$ moli/s.g.at

Energiile de activare calculate pentru intervalul de temperaturi 430—470°C, folosind ecuaţia lui Arhenius, sînt:

E_1 19 700 cal/mol
E_{-1} 20 390 cal/mol
E_2 15 370 cal/mol
E_{-2} 15 290 cal/mol

În toate cazurile, diferenţele dintre energiile de activare a reacţiilor directe şi inverse sînt egale (cu o eroare de $\pm$ 50 cal/mol) cu căldurile de reacţie calculate termodinamic.

Pe baza valorilor calculate şi a celor obţinute experimental pentru amestecul de hidrocarburi aromatice C_8 au fost trasate graficele din figura 2.

După cum se poate constata, s-a obţinut o concordanţă satisfăcătoare.

Schema cinetică simplificată pentru reacţiile de izomerizare a hidrocarburilor aromatice C_8 corespunde pentru domeniul de lucru în care au fost efectuate experimentările.

La temperaturi mai ridicate (520°C), reacţiile secundare devin mai evidente, ceea ce necesită o tratare cinetică mai complexă, care să includă şi influenţele parametrilor de lucru asupra reacţiilor secundare din proces.

Avînd în vedere că în practica industrială se urmăreşte să se realizeze selectivităţi ridicate, studiile au fost efectuate pentru domeniile care prezintă mai mult interes practic, domeniu în care reacţiile secundare nu au o pondere importantă.

Concluzii

Difuziunea externă nu influenţează sensibil vitezele globale de reacţie în cazul izomerizării xilenilor în fază de vapori pe catalizatori bifuncţionali de platină pe suport de alumosilice, în domeniul temperaturilor la care se lucrează în instalaţiile industriale.

Efectele difuziunii în pori sînt evidente pentru granulele întregi de catalizatori ($\varnothing$ = 1,6 mm), coeficienţii de eficacitate, determinaţi prin metoda Thile modificată, fiind cuprinşi între 0,69 şi 0,73. Pentru granulele de catalizator cu diametre medii mai mici de 0,56 mm, factorii de eficacitate fiind de peste 0,9, efectele difuziunii în pori sînt practic neglijabile.

Pe baza experienţelor efectuate la viteze gravimetrice foarte mari, s-a stabilit că *o*-xilenul izomerizează numai în *m*-xilen (constatare ce a fost făcută şi în cazul alimentării cu *p*-xilen). În aceste condiţii, s-a acceptat că mecanismul procesului de izomerizare a xilenilor în fază de vapori pe catalizatori bifuncţionali de platină pe suport de alumosilice este mecanismul a două reacţii reversibile succesive, conform schemei: *o*-xilen $\rightleftharpoons$ *m*-xilen $\rightleftharpoons$ *p*-xilen.

Acceptînd adsorbţia Langmuir, considerînd că procesul are loc în domeniul de reacţie, iar coeficienţii de adsorbţie ai xilenilor sînt egali între ei, sistemul de ecuaţii diferenţiale scrise pentru schema cinetică adoptată pentru procesul catalitic eterogen (cu neglijarea reacţiilor secundare) poate fi redus la sistemul analog de ecuaţii corespunzătoare unui proces omogen de ordinul I.

Constantele cinetice determinate pe baza experienţelor la viteze gravimetrice foarte mari au fost folosite pentru prelucrarea, cu ajutorul ecuaţiilor cinetice deduse, a întregului ansamblu de date experimentale, obţinîndu-se concordanţe bune între calcul şi experiment, ceea ce confirmă atît forma ecuaţiilor cinetice cît şi valoarea numerică a constantelor de viteză

Notaţii

A_G — hidrocarburi aromatice C_{9+}
B — benzen
EB — etilbenzen
F_{0_A} — debit de alimentare, g moli/s

$$F_a = \frac{\pi \cdot W}{(1+n)\,F_{0_A}}$$

k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2} — constante globale ale vitezei de reacţie, moli/s.g.at
$k'_1, k'_{-1}, k'_2, k'_{-2}$ — constantele vitezelor reacţiilor de suprafaţă, moli/s.g
K_A, K_B, K_C, K_H — constantele de echilibru de adsorbţie al *o*-xilenului, *m*-xilenului, *p*-xilenului şi hidrogenului
MX — *m*-xilen
OX — *o*-xilen
PX — *p*-xilen
H_2: HC — raport molar hidrogen: hidrocarbură
P_A, P_B, P_C, P_H — presiunile parţiale ale xilenilor şi ale hidrogenului
P_{A_0} — presiunea parţială a izomerului de alimentare (A) la intrarea în sistem
P + N — hidrocarburi parafinice şi cicloparafinice
r_A, r_B, r_C, r_i — vitezele de reacţie, moli/h. g. cat.
Re — criteriul Reynolds
t — temperatura, °C
T — toluen
TMB — trimetilbenzen
W — masa de catalizator, g
$W\ H\ S\ V$ — viteză gravimetrică, g/g. h
$Q_A, Q_B\ Q_C\ Q_H$ — fracţia din suprafaţa catalizatorului ocupată de *o*-xilen, *m*-xilen, *p*-xilen şi hidrogen.
π — presiunea în sistem.

Bibliografie

1. Brown, H. C., Jung, H. J. Am. Chem. Soc. 77, 1955, p. 5 579
2. Condon, F. E. Catalysis, VI. Ed. Reinhold Pub. Corp., Londra, 1958, p,. 115
3. Dobres şi Baker, Catalysis VI. Ed, Reinhold Pub. Corp.. Londra, 1958, p. 495
4. Hanson, K. L., Engel, A. J. Chem. Eng. J. nr. 3, 1967, p. 260—265
5. Hougen, O., A., Ind. Eng. Chem. 53, nr. 7, 1961, p. 509
6. Hougen, O. A., Watson Ed. J. Wiley and Sons, New-York 1943, p. 962
7. Keulemans, S. I. Gas—Chromatography. Reinhold Pub. Corp. Londra, 1957
8. Kaptiug, V. A. Uspehi Himii Moscova 26, nr. 1, 4 1957, p. 126
9. Lawrance, P. I., Rolings, A. Al VII-lea Congres mondial al petrolului, Sec. IV. Mexico-City, 1967, p. 143.
10. Mullarkey, J. P., J. Chem. News, Londra, nr. 9, 1969, p. 35—42.
11. Pitts, P. M., Connor, Jr., Leum, L. N. Ind. Eng. Chem, 47, nr. 4 1955, p. 770—772
12. Ranby, B. G., Jansson, I. K. Al VI-lea Congres mondial al petrolului Sec. IV. Frankfurt am Main 1963, p. 28
13. Raşeev, S. Procese distructive de prelucrare a ţiţeiului, Bucureşti, Ed. tehnică, 1964, p. 208
14. Raşeev, S., Ionescu, C. Reformarea catalitică, Bucureşti, Ed. tehnică 1962, p. 41
15. Raşeev, S. şi Olteanu, B. Rev. Chim. 28, nr. 4, 1977, p. 319.
16. Rossini, F. D., Pitzer, K. Selected Values Properties of Hidrocarbons. Pittsburgh, 1953
17. Schwartz, C. E. şi Smith, J M. Ind. Eng. Chem. 45, 1953,, p. 1209
18. Silvestri, A. J. şi Prater, C. D. J. Phys. Chem. 68, nr.11 1964, p. 3281

▲ ▲ ▲

brevet

COMPOZIŢIE DIN MATERIALE PLASTICE ADITIVATE PENTRU ECRANAREA RADIAŢIILOR GAMA

Brevet R.S.R. nr. 61807

Se descrie o compoziţie din materiale plastice aditivate pentru ecranarea radiaţiilor gama. Compoziţia este constituită din polietilenă şi / sau polipropilenă, cu sau fără adaos de copolimeri polietilenă—acetat de vinil în proporţie de 20—80%, miniu de plumb 10—70%, şi / sau parafină clorurată 10—30%, trioxid de stibiu 5—25%, şi / sau agent de reticulare în proporţie de 1—5%.

Avantajele procedeului sînt următoarele: are rezistenţă mărită la agenţi chimici şi climatici; rezistenţă mărită la temperaturi înalte.

Dosar nr.: 75022
Data înregistrării: 04.06.1973
Data publicării: 25.09.1976
Int. Cl.²: C 08 L 23/06
C 08 L 23/08
Cl.: 39 b, 22/06

Autori:
Chim. Doru Mihăiţă
Ing. Ion Tohăneanu
Ing. Ştefan Stirimin
Chim. Gheorghe Câmpeanu
Ing. Ioan Francisc Runcan
Titular:
Combinatul petrochimic — Brazi

RICHARD F. PAPE
ION NANU

Contribuţii la sinteza acidului dimetilmalonic

D.C. 547.461.3

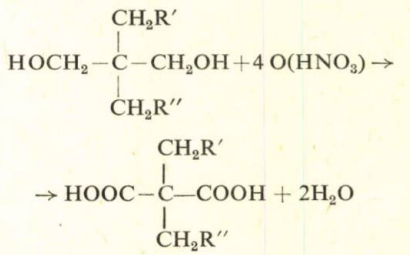
The synthesis of dimethylmalonic acid from neopoenthylglycol by oxidation with nitric acid was studied. The effect of the reaction parameters (temperature, molar ratio of the reagents, reaction time, catalysts etc.) have been thoroughly investigated.

Diacizii alifatici ocupă, în prezent, un loc important în obţinerea unor produse de largă utilizare, cum sînt: diesterii plastifianţi şi lubrifianţi, poliesterii pentru fibre, filme, spume şi elastomeri poliuretanici, lacuri, plastifianţi polimeri etc. Dintre diacizii alifatici, cei mai uzuali sînt cei liniari, cum ar fi: acidul adipic, sebacic, azelaic etc. Mai rar se întîlnesc acizi dicarboxilici ramificaţi. Unul dintre aceştia este acidul dimetilmalonic (ADM), $HOOC—C(CH_3)_2—COOH$, cu următoarele caracteristici: produs cristalin, cu structură tetragonală [1], pentru care Just [2] indică ca punct de topire 186, 190 şi 192—193°C, iar alţi autori 195—196°C [3], 188,5—190,5°C [4], 190°C, cu descompunere [5], solubil în apă (1 p. la 10 p. H_2O la 13°C, 1p la 3p. H_2O la 100°C), solubil în alcooli, eter, acetat de etil, greu solubil în cloroform şi benzen [2] şi care se oxidează foarte greu [2]. Acesta are constantele de disociere la 25°C de $pK_1^H = 3{,}01$ şi $pK_2^H = 5{,}68$ [6]. Utilizarea lui a fost brevetată de Caldwell pentru obţinerea unor plastifianţi polimeri [7], a unor poliesteri de mare rezistenţă termică şi hidrolitică pentru filme şi fibre [8, 11]. Deşi cunoscut din anul 1896, ADM este încă un produs de laborator sau pilot al cîtorva mari firme chimice (Eastman, Wacker Chemie), necomercializat, deci greu accesibil. Totuşi, obţinerea lui prezintă un interes crescînd, deoarece face parte din familia derivaţilor neoalchilici [12], care conferă o serie de proprietăţi avantajoase produselor în a căror structură intră.

Prima lui sinteză este descrisă ca o oxidare cu $KMnO_4$ a neopentilglicolului în soluţie apoasă [2]. Frecvent se utilizează în laborator alchilarea produselor neramificate (exemplu, esteri ai acidului malonic) cu halogenuri de alchil [5, 13].

Kwast şi colaboratorii [14] au studiat mecanismul de oxidare a diolilor (între care şi neopentilglicolul) cu acid cromic.

Autorii acestei lucrări au brevetat un procedeu de obţinere a acizilor dialchilmalonici, plecînd de la substanţe accesibile în cantităţi suficiente în momentul de faţă din seria 2,2-dialchil-1,3-propandiolilor [15]. Se face oxidarea lor cu acid azotic, $d = 1{,}41$, cu sau fără catalizatori, la temperatură ambiantă (datorită exotermicităţii), după ecuaţia generală propusă:



unde R′ şi R″ pot fi H, Cl, Br sau o grupă alchilică cu 1 pînă la 4 atomi de carbon. S-a folosit de exemplu cel mai uzual dintre neoalchilderivaţi: 2,2-dimetil-1,3-propandiolul, denumit neopentilglicol (NPG), un produs cristalin cu punct de topire la 129—130°C.

Se menţionează că preocuparea pentru studiul unor procedee de obţinere a diacizilor prin oxidare cu acid azotic este mai veche în ţara noastră; de exemplu, pentru acid adipic [18], unul dintre aceste procedee [19, 20] este transpus cu succes la scară industrială.

Partea experimentală

Instalaţia de laborator

Instalaţia folosită constă dintr-un balon rotund cu trei, respectiv patru gîturi şi agitator, prevăzut cu refrigerent ascendent cu bule, o pîlnie de picurare gradată şi termometru. De asemenea, se poate adapta la balon un dispozitiv de insuflare legat de un dispersor de aer în lichid. Balonul se imersează într-o baie de apă, cu posibilitate de răcire şi încălzire. Filtrarea ADM s-a făcut pe pîlnie Büchner, sub vid.

Principiul general de lucru

Într-un balon s-a introdus întîi acidul azotic şi catalizatorul conform reţetei. S-a preparat soluţia de NPG (circa 70%) prin dizolvare în apă caldă. Această soluţie s-a introdus în pîlnia de picurare gradată. S-a preîncălzit uşor acidul azotic din balon, iar la o temperatură dată s-a început picurarea soluţiei de NPG sub agitare (respectiv şi insuflare

de aer). La declanşarea reacţiei s-a început răcirea balonului, iar spre sfîrşitul picurării s-a revenit la încălzire, pentru a se ajuta desăvîrşirea oxidării. După introducerea cantităţii totale de NPG s-a continuat agitarea încă o perioadă, pentru perfectarea reacţiei, menţinîndu-se o încălzire uşoară. În final, balonul a fost răcit, a staţionat pentru cristalizare, apoi ADM s-a filtrat pe pîlnie Büchner la vid, produsul cristalin spălîndu-se cu apă cu gheaţă. ADM obţinut s-a uscat la aer, apoi în etuvă la 105°C. Apele-mume de oxidare şi apele de spălare s-au prelucrat prin concentrare, cristalizare, filtrare etc., similar cu produsul de reacţie.

Rezultate şi discuţii

1. Într-o serie de experienţe s-a examinat efectul regimului termic asupra procesului de oxidare. S-a păstrat constant raportul NPG/HNO_3, lucrînd fără catalizator şi insuflare de aer, la un timp de picurare constant şi un timp de agitare ulterior constant. Pentru o comparaţie mai uşoară, în tabelul 1 s-au indicat doar randamentele în ADM, fără a ţine cont de ADM recuperabil din apele-mume şi de spălare.

Tabelul 1

OXIDAREA NEOPENTILGLICOLULUI CU ACID AZOTIC LA RAPORT MOLAR GLICOL: OXIDANT = 1:,4,5. TIMP DE PICURARE 2 ORE TIMP DE PERFECTARE A REACŢIEI 1 ORĂ, LA DIVERSE TEMPERATURI.

Nr. exp.	Temperatura, °C		Randament ADM, %	Caracteristici ADM	
	picurare	agitare ulterioară		p·t, °C	IA, mg KOH/g (teoretic 848)
3	60—70	70—80	5,7	200,0	840
2	45—50	50—65	24,0	200,0	842
5	35—40	35	65,0	199,5	845
17	35—40	35—42	70,3	199,0	849

Cele mai bune rezultate pentru seria de încercări efectuate s-au obţinut lucrînd în perioada principală de oxidare în intervalul 35—40°C, iar în perioada de desăvîrşire a reacţiei ridicîndu-se uşor temperatura pînă la 42°C.

2. S-a încercat verificarea influenţei duratei de agitare ulterioară a mediului de reacţie asupra randamentului în ADM, pentru a se stabili un timp optim. Comparaţia este redată în tabelul 2.

Tabelul 2

OXIDAREA NEOPENTILGLICOLULUI CU ACID AZOTIC LA RAPORT MOLAR GLICOL: OXIDANT = 1:4,5, TIMP DE PICURARE 2 ORE, TEMPERATURA DE OXIDARE 35—40°C ŞI DURATA DE AGITARE ULTERIOARĂ DIFERITĂ.

Nr. exp.	Timp de agitare ulterioară, h	Randament ADM, %	Caracteristici ADM	
			p·t, °C	IA, mg KOH/g
5	1	65,0	199,5	845
6	3	51,0	200,0	850

Aşadar, o agitare ulterioară prelungită nu duce la o creştere a randamentului de ADM, influenţa negativă a acesteia putînd eventual a fi atribuită unor oxidări distructive.

3. În tabelul 3 se prezintă o serie de probe de oxidare executate la diferite rapoarte molare între reactanţi. Acidul azotic de plecare a fost mereu de 67%, s-a variat însă raportul NPG/HNO_3 între 1:3,5 şi 1:4,5. Într-una din experienţe s-a adăugat şi un catalizator de oxidare (vanadat de amoniu în proporţie de 0,12% faţă de acidul azotic). Restul parametrilor s-au menţinut constanţi.

Tabelul 3

OXIDAREA NEOPENTILGLICOLULUI CU ACID AZOTIC LA TEMPERATURA DE 35—40°C, TIMP DE PICURARE 2 ORE, TIMP DE PERFECTARE ULTERIOARĂ 1 ORĂ, LA DIFERITE RAPORTURI MOLARE ÎNTRE REACTANŢI.

Nr. exp.	Raport molar, NPG/HNO_3	Catalizator	Randament ADM, %	Caracteristici ADM	
				p·t, °C	IA, mg KOH/g
8	1 : 3,5	—	30,3	197,0	765
9	1 : 4,0	—	37,2	198,0	850
10	1 : 4,0	NH_4VO_3	32,4	194,5	750
5	1 : 4,5	—	65,0	199,5	845

Se remarcă o considerabilă micşorare a randamentelor la proporţii molare mai mici de acid azotic. Şi aspectul produselor obţinute la şarja 8 şi 10 a fost cu totul diferit de restul şarjelor. Pe cînd în mod obişnuit se obţin produse cristaline albe sau incolore, la aceste şarje s-au obţinut cristale aglomerate galben-verzui, cu un miros dezagreabil. Avînd în vedere indicele de aciditate, se poate considera că are loc o descompunere parţială la acid izobutiric prin decarboxilare.

4. O serie de încercări au fost făcute şi pentru a se studia influenţa unor catalizatori asupra mersului oxidării cu acid azotic, menţinînd constanţi ceilalţi parametri de lucru, în limitele regimului optim.

Tabelul 4

OXIDAREA NEOPENTILGLICOLULUI CU ACID AZOTIC LA RAPORT MOLAR GLICOL: OXIDANT = 1 : 4,5, TIMP DE PICURARE 2 ORE, TIMP DE PERFECTARE A REACŢIEI 1 ORĂ, TEMPERATURA 35—40°C, CU DIVERŞI CATALIZATORI.

Nr. exp.	Catalizator		Randament ADM, %	Caracteristici ADM	
	tipul	% faţă de oxidant		p.t., °C	IA, mg KOH/g
5	—	—	65,0	199,5	845
7	$Co(NO_3)_2$	0,08	54,7	200,0	842
	$+CuCO_3$	0,08			
11	KBr	1,00	49,2	200,0	852
12	$NaNO_2$	0,16			
	$Cu(NO_2)_2$	urme	39,8	198,0	848
13	$NaNO_2$	0,16	48,6	198,0	850
18	$NaNO_2$	urme	63,6	190,0	843

Tabelul 5

APE DE REACȚIE ȘI APE DE SPĂLARE REZULTATE LA OXIDAREA NEOPENTILGLICOLULUI CU ACID AZOTIC.

Nr, exp.	Ape-mume de reacție				Ape de spălare			
	% față de volumul lichidului reacționat	d_4^{20}	concentrație HNO_3, %	concentrație ADM, %	% față de volumul lichidului reacționat	d_4^{20}	concentrație HNO_3, %	concentrație ADM, %
11	85,7	1,154	20,8	7,7	47,7	1,032	3,2	10,0
13	75,0	1,134	18,7	7,9	49,2	1,041	5,2	8,0
14	80,8	1,150	21,4	8,5	63,4	1,026	4,9	5,7
19	75,8	1,141	23,7	7,1	42,5	1,043	3,7	11,7

Din examinarea rezultatelor cuprinse în tabelul 4 nu se observă o influență favorabilă a adaosurilor de catalizatori de oxidare. Se pare că, dimpotrivă, ei favorizează o oxidare mai avansată (poate chiar la CO_2) și duc, astfel, la o micșorare a randamentului. Numai adaosul unei cantități simbolice de nitrit de sodiu a permis aproape egalarea randamentului obținut la lucrul fără catalizator.

5. Insuflarea de aer care s-a încercat în cîteva experimentări se pare că nu a avut un aport asupra oxidării la temperaturile joase la care se lucrează, și de aceea practic s-a renunțat la ea în procesul de bază. Aerul poate avea eventual avantajul unei reglări mai ușoare a regimului termic.

6. O importanță destul de mare asupra cantității de acid dimetilmalonic obținută are și prelucrarea ulterioară a produselor de reacție. Durata menținerii produsului de reacție, după agitarea ulterioară, în vederea cristalizării ADM, pare a nu avea influență asupra cantității de ADM filtrabile direct. Este necesar ca după filtrare pe pîlnie Büchner, cristalele de ADM să fie spălate cu apă și bine uscate prin vidare; este important ca apa de spălare să fie cît mai rece (cu gheață), pentru a se evita cît mai mult dizolvarea cristalelor de ADM de pe pîlnia filtrantă.

Pentru a se urmări cît mai amănunțit efectul oxidării și repartizarea ADM în fracțiunile rezultate la prelucrarea ulterioară a fost nevoie să se pună la punct o metodă analitică de decelare a ADM în prezența acidului azotic. În acest scop s-a elaborat o metodă potențiometrică în solvenți neapoși [16], deoarece metodele de analiză cunoscute pentru astfel de amestecuri sînt de lungă durată, greoaie și duc deseori la rezultate insuficient de exacte.

Pe baza acestei metode de analiză au fost determinate caracteristicile apelor-mume de reacție, cît și ale apelor de spălare. Apele-mume acide rezultă într-o proporție de circa 75—85% față de volumul total de lichide introduse în reacție și au caracteristicile date în tabelul 5. Sînt lichide de culoare galben-verzuie, care uneori mai degajă vapori nitroși (în cazul în care reacția nu este complet terminată), au densitatea între 1,10 și 1,16, conținutul de acid azotic nereacționat între 17 și 27% și de acid dimetilmalonic între 7 și 10%.

În funcție de cantitatea de apă folosită pentru spălarea precipitatului cristalin, apele de spălare au un conținut de 2—5% acid azotic și 6—11% ADM, o densitate între 1,03 și 1,04 și aspectul de la incolor pînă la slab-gălbui.

Prin prelucrarea apelor-mume de reacție se pot recupera cantități de ADM care măresc randamentul șarjelor la 75—92%, iar prin prelucrarea apelor de spălare se poate recupera marea majoritate a ADM dizolvat, ajungîndu-se împreună cu recuperările din apele de reacție la randamente în ADM de 86—96%, în funcție de condițiile inițiale în care s-a lucrat.

7. Procedeul este caracterizat printr-o perioadă de „latență" a reacției, la începutul picurării. După o perioadă de 10 pînă la chiar 30 min de stagnare inițială, reacția se declanșează violent, cu degajare abundentă de vapori nitroși. Nici adaosul de catalizator nu nivelează prea mult etapele reacției. Doar printr-o conducere foarte abilă a introducerii soluției de glicol, combinată cu încălzire/răcire exterioară, se poate regla optim regimul termic și stăpîni reacția de oxidare.

8. În timpul primei perioade de oxidare, reglarea corectă a picurării NPG are un rol hotărîtor. O introducere necontrolată în proporție prea mare poate avea consecințe explozive prin degajarea instantanee a unui mare volum de vapori nitroși, combinată cu o degajare abundentă a căldurii de reacție. În cazul depășirii regimului termic impus, trebuie acționat rapid, răcind puternic în exterior (eventual cu gheață) și oprind temporar picurarea.

9. După circa 45—60 min de la începerea oxidării, sistemul devine eterogen, separîndu-se un strat cristalin, care este menținut la suprafața lichidului de gazele care se degajă, îngreuind îndepărtarea acestora. Un sistem eficace de agitare trebuie să asigure dispersarea cristalelor în mediul de reacție.

10. Acidul dimetilmalonic sintetizat după procedeul prezentat s-a caracterizat prin puncte de topire între 190 și 200°C, cu grupare pronunțată între 198 și 200°C, ceea ce duce la concluzia că punctul de topire al ADM pur se află între 199 și 200°C. Această afirmație este susținută și de valoarea indicelui de aciditate determinată la aceste șarje. El se situează în jurul valorii teoretice de 848 mg KOH/g. Cu ADM sintetizat, s-au obținut după un procedeu propriu [17] diesteri cu valoroase proprietăți de plastifiere.

Concluzii

Utilizînd neoalchildioli accesibili, cum ar fi neopentilglicolul, se pot obține acizi malonici disubstituiți cum este acidul dimetilmalonic, prin oxidare cu acid azotic concentrat la o temperatură între

35 și 40°C. Se obțin randamente de 90—92% acid dimetilmalonic de mare puritare.

S-a evidențiat influența regimului termic, a duratei oxidării, a raportului dintre reactanți, a catalizatorilor și a altor factori asupra randamentului sintezei și purității produsului.

Bibliografie

1. Haas, D., Brenner, S. A., Acta Crys. **20**, nr. 6, 1966, p. 709; Chem. Abstr. **65**, 4760 h, 1966.
2. Just, M. Monatsch., 1896 p. 86 cit. în Beilstein **2**, 1920, p. 647.
3. Hirsjarvi, V. P. Suomen Kemistilehti B **36**, 1963, p. 51, Chem. Abstr. **59**, 5035 c.
4. Ianovskaia, L. A., Iufit, S. S., Kucerov, V. T., Zelinski, I. D., Izv. Akad. Nauk URSS, Otdel. Chim. Nauk., 1960, p. 1 246.
5. Brower, K. R., Gray, B., Konkol, T. L., J. Amer Chem. Soc. **88**, nr. 8, 1966, p. 1 681.
6. Ostakoli, G., Vanni, A., Roletto, E., La Ricerca Scientifica **38**, nr. 4, 1968, p. 318.
7. Caldwell, J. R., Brevet S.U.A. 3194776, 13 iul. 1965.
8. Caldwell, J. R., Brevet S.U.A. 3043806, 10 iul. 1962.
9. Hagemayer, H. J., Brevet S.U.A. 3043808, 10 iul. 1962.
10. Thiebaut, R. P., Etienne, Y. P., Brevet S.U.A. 3043799, 10 iul. 1962.
11. Floyd, D. E., Brevet S.U.A. 2483726, 4 oct. 1949.
12. Nanu, I., Pape, R. F. Proprietăți de plastifiere la diesteri cu structură neopentilică. Comunicare la Primul microsimpozion de chimie macromoleculară, Iași, 1975.
13. * * *., Ulmalnns Enc. der techn. Chemie **12**, p. 190, ed. Urban u. Schwarzenberg, München 1960, ed. III.
14. Kwast, H., Ford, J. A., Corey, G. C. J. Am. Chem. Soc. **84**, 1962, p. 1 252.
15. Pape, R. F., Nanu, I. Brevet R.S.R. 62971, 24 oct. 1 974.
16. Pape, R. F., Prosteanu, N. Rev. Chim. **4**, 1976, p. 344.
17. Nanu, I., Pape, R. F., Brevet R.S.R. 63348, 11 apr. 1975.
18. Pape, R. F., Proiect de diplomă. Inst. politehnic-Timișoara, 1959.
19. Ghejan, I., Rotaru, C. Brevet R.S.R. 52233, 1970.
20. Goidea, D, Petruc, T., Popescu, L., Stoica, I. Brevet R.S.R., 56384, 1974.

* * *

recenzie

M. SITTIG: Toxic Metals. Pollution Control and Worker Protection. **Metale toxice. Controlul poluării și protecția muncii.** Ed. Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey, U.S.A., 1976, 349 pag.

Lucrarea reprezintă volumul 30 din seria „Pollution Technology Review", editată de N.D.C. În scurta introducere se precizează că definirea unui metal ca fiind toxic ridică numeroase probleme, lista acestor metale fiind în continuă completare, datorită noilor întrebuințări, ca, de exemplu, metalele nobile în purificarea catalitică a gazelor de eșapament, sau extinderea aplicării energiei nucleare, care este însoțită de pericolul poluării cu plutoniu.

Metalele toxice și compușii lor toxici acționează asupra organismului prin otrăvire; principala cale de prevenire a acțiunii lor dăunătoare constă în protejarea victimelor potențiale de contactul cu aceste substanțe, atît în procesele industriale de prelucrare, cît și în mediul natural înconjurător. Soluția cea mai eficientă și mai importantă în acțiunea de protecție, o constituie îndepărtarea agenților toxici, acest aspect fiind cu deosebire în atenția autorului. Numărul metalelor toxice luate în considerare în prezenta lucrare este de 18, după cum urmează: As, B, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, V, și Zn. Fiecare dintre aceste metale este tratat sub următoarele aspecte: toxicitate, surse de emisie (poluare), metode pentru detecție, valori limită prevăzute în standarde, procedee de manipulare, îndepărtarea din aer, îndepărtarea din apă, evacuarea (depozitarea) deșeurilor solide, aspecte economice privind controlul poluării.

Sursele bibliografice folosite de autor în dezvoltarea subiectului sînt rapoarte întocmite prin sprijin guvernamental, patente S.U.A. și articole de specialitate din reviste cu autoritate în domeniu.

Capitolele privind Hg, Cr, Pb și Cd sînt cele mai dezvoltate, datorită nivelului ridicat de toxicitate al acestor metale, al limitelor admise foarte scăzute (Cr^{6+}, 0,001 mg/m³ aer), al precedentelor nefaste (Hg-Minimata; Cd- Ouchi-Ouchi), și al cantităților mari prezente în atmosferă (Pb, 9000—18000 t/an).

În cel mai extins capitol, dedicat mercurului și compușilor săi, se arată că Hg este de cinci ori mai toxic decît Pb, este la fel de toxic ca și Cd, Sb, dar mult mai puțin toxic decît Be. Mercurul, întrebuințat în cantitate de 2000 t/an, apare în mediul înconjurător în cantitate de 500—800 t/an. Cele mai importante surse de poluare cu Hg sînt instalații de produse clorosodice, instalații din industria de prelucrare a Hg, termocentrale (Hg se găsește în cărbuni în concentrație de 0,01—4,0 mg/kg) și în incineratoare. De asemenea se prezintă alte numeroase date și scheme privind mai cu seamă procedeele de reducere (eliminare) a Hg și a compușilor acestuia din aer și din apă.

Unul dintre meritele remarcabile ale acestei lucrări este acela al „condensării" datelor importante și de multe ori indispensabile, date care sînt răspîndite în diverse surse bibliografice și din această cauză greu de cunoscut într-un mod unitar.

Lucrarea se adresează unor categorii largi de specialiști, atît din domenii diferite (chimie, metalurgie, protecția muncii, ecologie, farmacologie etc.), cît și din activități specifice din cadrul aceluiași domeniu. Pentru cei ce lucrează în industria chimică, lucrarea prezintă interes pentru specialiștii din producție, proiectare, cercetare și învățămînt, deși, poate, aparent subiectul este limitat.

I. OPRIȘ

MIKLOŞ HINTS
DUMITRU BÂRZU

Recuperarea amoniacului în procedeul Solvay cu lapte de dolomit

D.C. 661.53:661.846.22

The paper describes the experimental recovery of ammonia with dolomite milk in two stages, in a selective way and in a single stage, in a pilot plant, in order to obtain a magnesium chloride solution. The influences of the process on the fabrication of calcinated soda have been established.

Recuperarea amoniacului în industria sodei produce cantităţi mari de ape reziduale, conform reacţiei:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O \quad (1)$$

Dacă în locul hidroxidului de calciu s-ar putea utiliza hidroxid de magneziu sau lapte de dolomit, ar apărea clorură de magneziu, conform reacţiilor (2) şi (3), materie primă pentru fabricarea oxidului de magneziu:

$$2NH_4Cl + Mg(OH)_2 = 2NH_3 + MgCl_2 + 2H_2O \quad (2)$$

$$4NH_4Cl + Ca(OH)_2 + Mg(OH)_2 = 4NH_3 + CaCl_2 + MgCl_2 + 4H_2O \quad (3)$$

Primele cercetări privind acţiunea sărurilor de amoniu asupra laptelui de dolomit au fost executate de Budnikov şi reluate de Siniansky [1]. În aceste experimentări s-a utilizat dolomit calcinat, la temperaturi ridicate, în scopul transformării oxidului de magneziu în periclaz, iar oxidul de calciu a reacţionat cu clorura de amoniu, în exces. Dezavantajul procedeului constă în faptul că toate impurităţile solide rămîn în produsul finit, iar excesul de clorură de amoniu reprezintă o pierdere mare de amoniac.

Utilizarea varului dolomitic la fabricarea sodei calcinate nu este posibilă decît cu reducerea accentuată a productivităţii instalaţiei [2].

În această lucrare se propune studiul recuperării amoniacului în fabricaţia sodei cu lapte de dolomit sau cu suspensie de hidroxid de magneziu, în scopul obţinerii unei tehnologii de fabricare a oxidului de magneziu grefată pe fabricarea sodei. În acest scop este necesar ca studiul acestor reacţii să se facă în aceleaşi instalaţii şi în aceleaşi condiţii de lucru, care sînt folosite în industria sodei [3, 4].

Constantele de echilibru al reacţiilor (1) şi (2), calculate cu datele din [5], sînt următoarele:

$$\Delta_{R_1}G^0_{298} = -8{,}13 \text{ kcal} \qquad K^1_{298} = 9{,}34.10^5$$

$$\Delta_{R_2}G^0_{298} = -2{,}19 \text{ kcal} \qquad K^2_{298} = 4{,}037.10$$

Deoarece în industria sodei se lucrează la o temperatură de circa 100°C, aceste valori se recalculează cu ajutorul ecuaţiei lui van't Hoff, obţinîndu-se:

$$K^1_{373} = 1{,}02.10^4$$

$$K^2_{373} = 1{,}88 \text{ şi}$$

$$K^3_{373} = K^1_{373} \cdot K^2_{373} = 1{,}93.10^4$$

Lucrări experimentale

Lucrările de cercetare au fost executate pe o instalaţie-pilot compusă din două grupuri de recuperare a amoniacului, care pot funcţiona independent sau legate în serie. Caracteristicile utilajelor sînt date în tabelul 1. Laptele de dolomit utilizat a fost preparat prin hidratarea dolomitului calcinat pe o tobă de hidratare din industria sodei, iar soluţia de clorură de amoniu s-a asigurat din fabricaţia sodei. Experimentările s-au desfăşurat în două variante:

Tabelul 1

CARACTERISTICILE UTILAJELOR EXPERIMENTALE

Nr. crt.	Denumirea utilajului	Caracteristici grup de distilare	
		1	2
1	Amestecător (PLM)	D = 1 200 mm H = 3 000 mm Agitator 20 rot/min	
2	Preîncălzitor (R.H.S.B.)	D = 1 000 mm H = 7 000 mm Umplutură inele Raschig din ceramică 50×50×5	
3	Aparat de distilare (DS)	D = 1 000 mm H = 8 000 mm 15 19 Talere cu clopot, buzunare laterale. Volumul unei pasete = 70 l	
4	Detentor (DT)	D = 800 mm H = 1 000 mm	

1. *Recuperarea amoniacului în două trepte*

Această variantă se bazează pe acţiunea selectivă a clorurii de amoniu asupra laptelui de dolomit [6]. Reactivii se dozează în aşa fel, încît în primul grup

Tabelul 2

CONDIȚIILE DE LUCRU

Varianta	1					2
Proba nr.	1	2	3	4	5	6
Materii prime						
—leșie R.H.S.B.						
NH_4Cl, g/l	134	119,7	123	118,2	115,5	119,8
NH_3, g/l	16	21,6	14,4	19	24,5	17,1
CO_2, g/l	1,4	3,5	4,6	8,1	6,1	3,8
debit, m^3/h	2,3	1,8	0,72	0,77	1,2	0,9
—lapte de dolomit						
$Ca(OH)_2$, g/l	95	83,6	5	9	11	87,6
$Mg(OH)_2$, g/l	61	50	124	133,3	140,6	64,5
CO_2, g/l	3	10,2	6,2	8,5	7,5	7,7
debit, m^3/h	2,1	2	0,45	0,5	0,65	0,5
Condiții de lucru						
—temp. în PLM °C	84	87	84	95	90	87
—temp. la baza DS, °C	96	96	106	105	98	99
—exces $Ca(OH)_2$, g/l	—	8,9	—	—	—	—
—exces $Mg(OH)_2$, g/l	22	26	6	20	21	7,8
—timp de staționare:						
în PLM, min.	35	40	126	120	84	100
în DS, min.	12	14	55	50	60	27
—productivitate specifică, kg Na_2CO_3/ m^3 util/h	346	240	79	81	70	123

de recuperare a amoniacului reacționează numai hidroxidul de calciu, hidroxidul de magneziu rămînînd în suspensie. Pentru a asigura consumul complet al hidroxidului de calciu, se dozează un exces mic de clorură de amoniu, care reacționează cu hidroxidul de magneziu. După separarea suspensiei de $Mg(OH)_2$ de sărurile solubile prin filtrare și spălare, aceasta se introduce în al doilea grup de distilare, în care reacționează cu clorura de amoniu. Pierderile de clorură de amoniu se evită prin menținerea unui exces mic de $Mg(OH)_2$ la baza distilației. Astfel, se obține o soluție de $MgCl_2$ cu un conținut redus de $CaCl_2$, care se poate utiliza la obținerea oxidului de magneziu de mare puritate. Condițiile de lucru sînt prezentate în tabelul 2. În figurile 1—5 s-au repre-

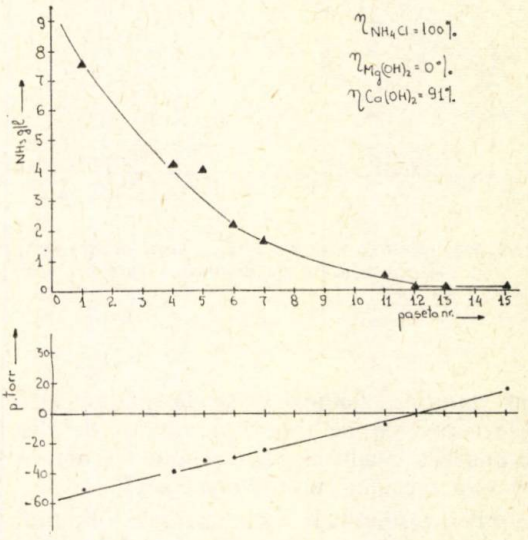


Fig. 2. Recuperarea amoniacului cu lapte de dolomit, treapta 1, cu exces de $Ca(OH)_2$. Regimul de vid pe înălțimea aparatului de distiare.

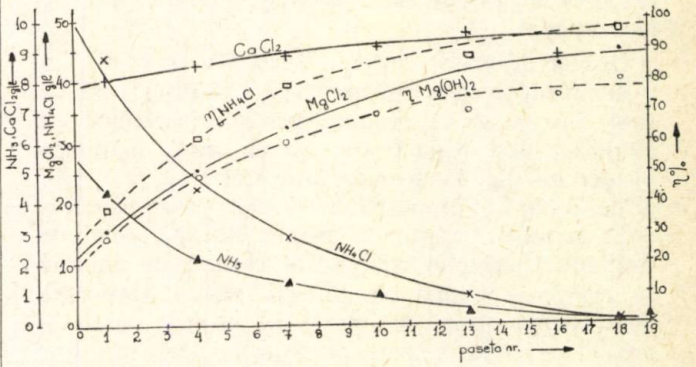


Fig. 3. Recuperarea amoniacului cu lapte de dolomit, treapta a 2-a.

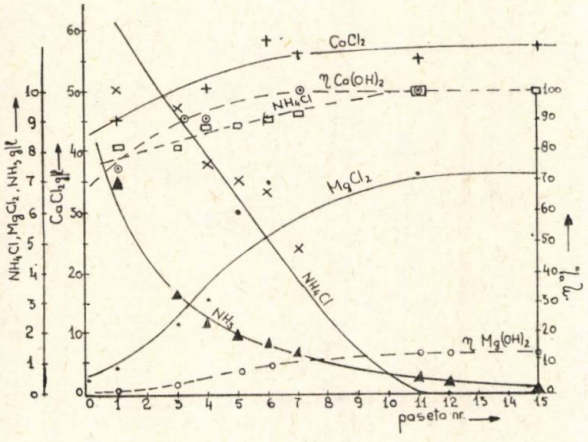


Fig. 1. Recuperarea amoniacului cu lapte de dolomit, treapta 1.

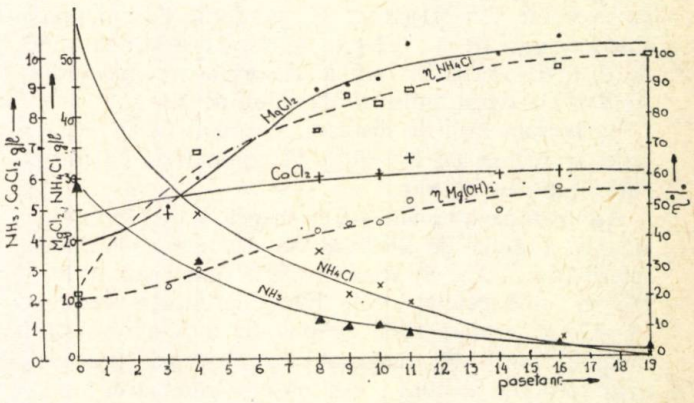


Fig. 4. Recuperarea amoniacului cu lapte de dolomit, treapta a 2-a, cu exces mărit de $Mg(OH)_2$.

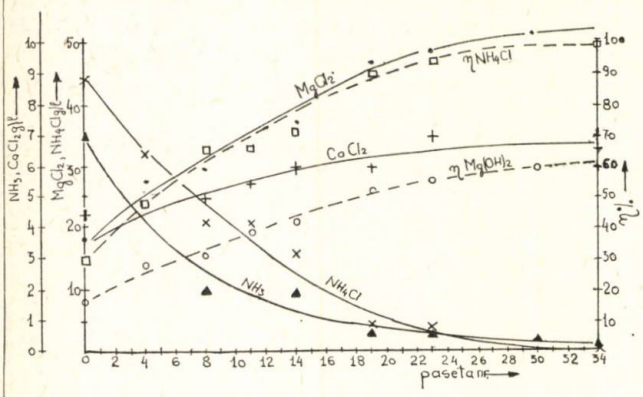


Fig. 5. Recuperarea amoniacului cu lapte de dolomit, treapta a 2-a, cu aparate de distilare legate în serie.

zentat variațiile compoziției și ale randamentelor de transformare, pe înălțimea aparatului de distilare. Determinările analitice ale calciului și ale magneziului s-au executat complexometric [7].

Pe baza rezultatelor experimentale obținute prin această variantă, se pot trage următoarele concluzii:

Recuperarea amoniacului cu lapte de dolomit este posibilă în mod selectiv, în așa fel încît $Ca(OH)_2$ să reacționeze integral, iar $Mg(OH)_2$ să rămînă practic nereacționat.

Gradul de transformare a $Mg(OH)_2$ în $MgCl_2$ se poate menține la o valoare mică (2—10%), fără ca prin aceasta să se producă pierderi însemnate de amoniac, deși reacția are loc pe toată înălțimea distilerului (fig. 1). Reacția între $Ca(OH)_2$ și NH_4Cl se desfășoară în proporție de 80—90% în amestecător și se termină pe primele pasete ale aparatului de distilare. Consumul complet al clorurii de amoniu se realizează numai pe ultimele pasete. Desorbția amoniacului liber este intensă pe primele pasete și are o intensitate scăzută pe ultimele. Deoarece formarea amoniacului se termină numai pe ultimele pasete, nu se poate obține o desorbție înaintată, ca în industria sodei, pierderile menținîndu-se la 0,2—0,5 g/l NH_3. În cazul în care procesul se realizează cu exces de $Ca(OH)_2$ (fig. 2), pierderile de amoniac sînt mai mici (0,05—0,2 g/l), în acest caz în aparatul de distilare avînd loc numai desorbția amoniacului, similar cu cazul utilizării laptelui de var.

La treapta întîi de distilare, productivitatea instalației se reduce cu 20—30%, în comparație cu utilizarea laptelui de var.

Recuperarea amoniacului cu suspensia de $Mg(OH)_2$, treapta a doua de distilare, se desfășoară în mod diferit (fig. 3, 4 și 5). Reacția (2) în acest caz nu are loc în amestecător decît într-o proporție redusă (5—12%), indiferent de timpul de staționare. Formarea clorurii de magneziu are loc pe pasetele aparatului de distilare, pe măsura eliminării amoniacului, prin care se deplasează echilibrul reacției treptat spre dreapta. Mărirea excesului de $Mg(OH)_2$ de la 6 la 20 g/l (fig. 4) nu influențează în mod sensibil desfășurarea procesului. Randamentul de transformare a $Mg(OH)_2$ și $MgCl_2$ este de circa 60%, conform figurilor 3—5.

Faptul că desorbția amoniacului constituie stadiul limitativ al procesului este dovedit prin aceea că prin mărirea numărului de pasete (legarea aparatelor de distilare în serie) productivitatea specifică a instalației rămîne constantă (fig. 5), curbele păstrînd aceeași alură.

Creșterea conținutului de $CaCl_2$ cu 1—3 g/l se datorește carbonatului de calciu și oxidului de calciu nereacționate în treapta 1.

Comparînd productivitățile specifice realizate în cele două trepte, se constată că la treapta a 2-a aceasta este de 3—4 ori mai mică.

2. *Recuperarea amoniacului într-o singură treaptă*

Această variantă se realizează prin înlocuirea laptelui de var cu lapte de dolomit, urmărind atît reacția hidroxidului de calciu, cît și a hidroxidului de magneziu. Din proces rezultă o soluție de $CaCl_2$ și $MgCl_2$, cu un conținut mic de $Mg(OH)_2$ în suspensie. Față de prima variantă, aceasta prezintă avantajul că nu necesită separarea hidroxidului de magneziu de sărurile solubile și se evită desorbția amoniacului în două etape, reducîndu-se astfel atît numărul unităților de barbotare, cît și pierderile de amoniac. Consumul specific de abur de asemenea este mai mic.

Analizînd desfășurarea procesului (fig. 6), se scot în evidență unele asemănări cu prima variantă. Și în acest caz, hidroxidul de calciu reacționează preponderent în amestecător, iar reacția hidroxidului de magneziu începe numai în distiler și are loc pe măsura eliminării amoniacului. Consumul complet al clorurii de amoniu se poate asigura cu un exces de 5—8 g/l $Mg(OH)_2$. În aceste valori ale excesului de $Mg(OH)_2$ gradul de transformare a $Mg(OH)_2$ este de 40—70%. Desorbția amoniacului are loc paralel cu formarea lui și pierderile cu leșie finală reprezintă 0,1—0,3 g/l NH_3.

În scopul verificării posibilităților de înlocuire a laptelui de var cu lapte de dolomit, pe aceeași instalație, s-a experimentat recuperarea amoniacului cu

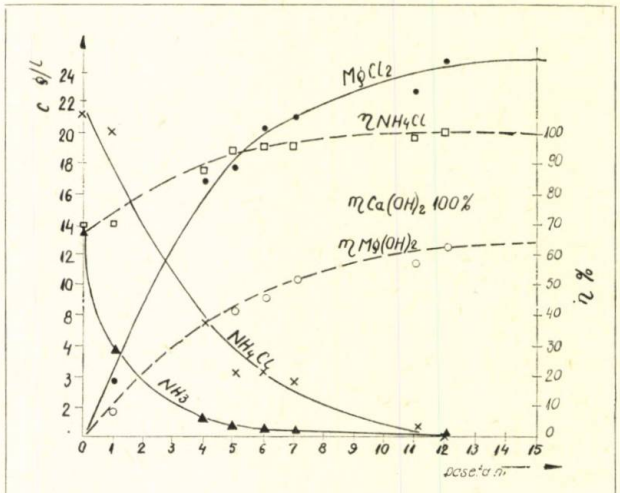


Fig. 6. Recuperarea amoniacului cu lapte de dolomit într-o singură treaptă.

lapte de var. Debitul de leşie R.H.S.B. prelucrat cu lapte de dolomit în condiţii identice a fost de circa 2,2 ori mai mic decît în cazul utilizării laptelui de var.

Alcalinitatea leşiei la ieşirea din R.H.S.B. în cazul utilizării laptelui de dolomit are valori mici, 4—6 DN/20. La aceste valori ale alcalinităţii, cantitatea de abur utilizat pe distiler, raportat la cantitatea de leşie prelucrată, este mare, ceea ce face să se producă o cantitate de circa 3 ori mai mare de condensate amoniacale R.G.R.H.— R.H.C.D., natural mai diluate.

Volumul sporit de condensate amoniacale impune redimensionarea distilaţiei ceea ce duce la un consum sporit de abur la această fază.

Concluzii

— Recuperarea amoniacului cu lapte de dolomit în două trepte decurge în condiţii apropiate de cele existente în industria sodei, în cazul reacţiei hidroxidului de calciu, şi cu o viteză de circa 4 ori mai mică, în cazul reacţiei hidroxidului de magneziu.

— Viteza de reacţie a hidroxidului de magneziu cu clorură de amoniu depinde de desorbţia amoniacului, deci de numărul şi forma pasetelor, şi de intensitatea barbotării. Randamentul de transformare a $Mg(OH)_2$ în ambele variante este în jur de 60%. Pentru transformarea cît mai înaintată a $Mg(OH)_2$ este necesară separarea acestuia din leşia finală şi prelucrarea lui în continuare, fie într-o nouă treaptă de distilare, fie prin spălare, uscare şi calcinare, obţinînd un MgO de calitate inferioară.

— Recuperarea amoniacului cu lapte de dolomit într-o singură treaptă se poate realiza cu succes, însă trebuie să se ţină seama de productivitatea instalaţiei, volumul de condensate, suprafaţa de răcire şi dimensionarea corespunzătoare a formei şi numărului de pasete.

Numai în asemenea condiţii se poate grefa tehnologia de fabricare a oxidului de magneziu pe fabricarea sodei amoniacale. Leşia de $MgCl_2$ obţinută se poate prelucra pentru obţinerea MgO prin procedele cunoscute.

Notaţii folosite în figuri

▲ — NH; × — NH_4Cl; + — $CaCl_2$; ● — $MgCl_2$;

□ — ηNH_4Cl; □ — η $Ca(OH)_2$; ● — η $Mg(OH)_2$

Bibliografie

1. Siniansky, V., Hirsch, V., Rev. chim. **2**, 1951, p. 11.
2. * * * Ref. J., nr. 5, 1975.
3. Grycza, W. ş. a.: Tehnologia sodei amoniacale. I.D.T., Bucureşti, 1958.
4. Mikulin, G. I. Poleakov, E. A. Distilarea în industria sodei. I.D.T., Bucureşti 1958.
5. * * * Manualul inginerului chimist, Ed. tehnică, 1952.
6. Kiss, Şt., Lazăr, A., Paczay, V. Brevet R.S.R. 59717, 1975.

* * *

brevet

ULEI LUBRIFIANT PENTRU PRESIUNI EXTREME

Brevet R.S.R. nr. 61417

Obiectul invenţiei îl constituie uleiurile lubrifiante aditivate antioxidant, anticorosiv, pentru presiunea extremă şi antispumant, destinate pentru ungerea angrenajelor industriale cilindrice, conice sau hipoidale, care funcţionează cu sarcini moderate sau mari şi cu şocuri.

Uleiul lubrifiant, pentru angrenaje industriale, conform invenţiei este constituit din: 93—95,5% gr. ulei mineral, naftenic sau parafino-naftenic avînd viscozitatea la 50°C de 3—50°E; 3—5% gr. naftenat de plumb avînd 29—33% gr. conţinut de plumb, 1,5—2% gr. dialchilditiofosfat de zinc cu radicali identici sau diferiţi, provenind din alcooli C_4—C_8, avînd 7—10% gr. fosfor, 14—18% gr. sulf, 6—10% gr. zinc, 20—30% gr. ulei de parafină, cu viscozitate la 50°C de 3—5% gr. ulei terebentină; 0,001—0,002% gr. metilsilicon ca aditiv antispumant.

Uleiurile lubrifiante pentru presiuni extreme, potrivit invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— se obţin printr-un procedeu simplu în instalaţii de tipul celor existente în rafinării;

— se obţin din materii prime accesibile şi relativ ieftine;

— corespund celor mai exigente cerinţe din punctul de vedere al stabilităţii la oxidare, al prevenirii efectului de coroziune a oţelului în prezenţa umidităţii, al corosivităţii faţă de aliajele de cupru, al rezistenţei la spumare, al vitezei de separare a apei ce se condensează în interiorul carterelor de la reductoarele de turaţie industriale şi al proprietăţii de ungere la solicitări specifice moderate sau mari şi cu şocuri.

Dosar nr. 69620
Data înregistrării: 31.01.1972
Data publicării: 05.10.1976

Int. Cl.[2]: C10M1/00; C10M3/00; C10M7/00
Cl.: 23 b, 2/01; 23 c, 1/4

Autori:

Ing. Constantin Dobrescu
Dr. doc. ing. Gheorghe Rădulescu
Ing. Iulian Buzaş
Chim. Gheorghe Iordache
Chim. Camelia Styaszny

Titular:

Institutul de cercetări şi proiectări tehnologice pentru rafinării şi instalaţii petrochimice, Ploieşti

FLORIN T. BUNUȘ

Schimbul izotopic eterogen în sistemul $Ca(OH)_2/{}^*Ca^{2+}$

D.C. 621.039.8:541.123.2

Heterogenous isotopic exchange in the system $Ca(OH)_2/{}^*Ca^{++}$ has indicated that water molecules adsorbed on the surface of the solid particle plays a definite role in the process. The exchange reaction was studied in the aqueous system as well as in water/organic solvent mixtures and in a nonaqueous medium. The process is temperature-dependent in both aqueous and nonaqueous medium. The dielectric constant of the liquid phase shows a marked influence as a consequence of the water layer adsorbed on the particle. The initial chemical form of the solid phase as $Ca(OH)_2$ or CaO shows a different behaviour. In the last case, there is no variation in the CaO behaviour if the product were prepared between 900—1350°C. In the light of the data obtained a mechanism of exchange was envisaged both for aqueous and nonaqueous systems.

În această lucrare se studiază schimbul izotopic eterogen într-un sistem solid/lichid, folosindu-se ca fază solidă CaO sau $Ca(OH)_2$, iar ca fază lichidă o sare solubilă a calciului, de obicei $CaCl_2$. Acest sistem prezintă o particularitate interesantă, și anume faza solidă are o solubilitate mică în apă și, totodată, un caracter alcalin, speciile ionice se pot găsi sub formă solvatată a $Ca(OH)_2$, deci o similaritate cu faza solidă. Un astfel de sistem nu a mai fost studiat în literatură și contribuie la stabilirea unor noi procese care apar în schimbul izotopic eterogen.

La tratarea cantitativă a schimbului izotopic eterogen se întîlnesc două alternative care pot determina viteza de reacție. În primul caz procesul de la suprafața solidului este determinant, iar în al doilea, difuziunea în fază lichidă poate juca rolul hotărîtor.

În această lucrare, particulele fine ale fazei solide se vor afla într-un contact permanent și intim cu faza lichidă care conține ioni de Ca^{2+}, datorită unei agitări puternice realizate în practică, și deci difuziunea în fază lichidă este un factor neglijabil. Această comportare permite elaborarea unei ecuații logaritmice valabile pentru acest sistem, similară întrucîtva cu ecuația lui McKay pentru sisteme omogene [1, 2], în care este vorba de o cinetică de ordinul doi ($R = c_1c_2$). Atunci se poate scrie:

$$\ln (1 - F) = - k(n_0 + n_L)\, t \qquad (1)$$

în care F este fracția de schimb așa cum este dată de McKay, k—constanta de viteză, n_0—concentrația ionilor care realizează schimbul și care se găsesc pe suprafața particulei solide, iar n_L—concentrația acelorași ioni în faza lichidă, exprimați în moli.

Așadar relația simplă (1) indică dependența lui ln $(1 - F)$ de n_0 și n_L ca și de timpul t. Acești parametri pot fi determinați experimental. În alternativa introducerii unui trasor radioactiv este, desigur, preferabil ca F să fie măsurat în termeni de radioactivitate prin intermediul unui contor. Introducînd, deci, notația referitoare la radioactivitate, se notează cu i activitatea la timpul t, cu i_∞ activitatea la atingerea echilibrului, iar cu i_0 activitatea inițială a trasorului care se găsește, deci, sub formă solubilă în faza lichidă. Activitatea (radioactivitatea) se exprimă în imp./unitate de timp și greutate. Introducînd aceste notații, ecuația (1) ia următoarea formă:

$$\ln (1 - F) = \ln \left(\frac{i - i_\infty}{i_0 - i_\infty} \right) = - k(n_0 + n_L)\, t \qquad (2)$$

Introducînd timpul de semischimb $t_{1/2}$, adică timpul în care s-au realizat 50% din proces, ca și concentrația atomilor care realizează schimbul c_L, existenți în faza lichidă de volum V, se deduce imediat din (2) valoarea lui k:

$$k = \frac{2}{c_L V\, t_{1/2}} \times \frac{i_\infty}{i_0}\ , \ \text{mol}^{-1}\,\text{s}^{-1} \qquad (3)$$

Concentrația ionilor care realizează schimbul la suprafața solidă, notată c_0, este dată de [1, 3]:

$$c_0 = \frac{i_0 - i_\infty}{i_\infty} \times \frac{VC_L}{S},\ \text{mol/cm}^2 \qquad (4)$$

unde S este suprafața totală a fazei solide, cm^2.

Ecuațiile de mai sus, deduse ușor după relația fundamentală a schimbului izotopic, vor fi utile la tratarea cantitativă a datelor experimentale obținute în această lucrare. Schimbul izotopic eterogen poate fi reprezentat prin următoarea relație:

$$AX_{(S)} + {}^*AY_{(L)} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} {}^*AX_{(S)} + AY_{(L)} \qquad (5)$$

unde $k_1 = k_2 = k$ dacă nu există, așa cum este cazul de față, un efect izotopic. În ecuația (5) S și L se referă la fazele solidă și lichidă.

Partea experimentală

a. *Reactivi*

Reactivii folosiți sînt de mare puritate p.a. Hidroxidul de calciu a fost preparat în soluție apoasă pornind de la clorură de calciu și hidroxid de sodiu.

Separarea hidroxidului de calciu s-a efectuat cu un floculant (sedipur), precipitatul fiind depus foarte rapid, în circa 15—30 s. În continuare, precipitatul este spălat repetat, cu apă distilată, asigurîndu-se astfel o înaltă puritate produsului. În final, precipitatul este spălat cu alcool etilic, uscat la 70°C și păstrat în fiole ermetic închise. Din acest produs s-au calcinat cîteva probe la diverse temperaturi, obținîndu-se astfel CaO în intervalul 900—1 350°C. Toate aceste probe s-au păstrat în exicator, în fiole ermetic închise, eliminîndu-se atît prezența umidității, cît și cea a bioxidului de carbon. În lucrările efectuate s-a întrebuințat ca trasor radioactiv ^{45}Ca, obținut la iradierea a 1—2 g CaO în fiole de cuarț, într-un flux de neutroni (la reactorul nuclear IFA) de $5 \cdot 10^{12}$ n/cm^{2}s.

^{45}Ca este un izotop radioactiv emițător β^- cu un timp de înjumătățire de 165 d și energia spectrului β^- $E_{max} = 0{,}3$ MeV.

Probele radioactive de CaO, provenind de la diverse temperaturi de calcinare, s-au adus apoi la forma de hidroxid prin tratare cu apă distilată (fără CO_2) și s-au menținut la rîndul lor în mediu etanș

b. *Modul de lucru*

Cantități de 10 g CaO sau $Ca(OH)_2$ s-au introdus în vase conice etanș închise, de 250 ml, la temperatura dorită, în prezența a 100 ml apă sau a unui alt amestec de lichide, ca: apă/alcool etilic, apă/dioxan, apă/acetonă și alcool etilic absolut. Fazele solid-lichid s-au menținut în contact intim de la 24 la 48 ore înaintea efectuării lucrărilor experimentale.

Trasorul radioactiv conținînd calciu ca purtător s-a introdus sub forma chimică de $\overset{*}{Ca}(OH)_2$ solubil, $\overset{*}{Ca}Cl_2$ și $\overset{*}{Ca}(NO_3)_2$. Momentul introducerii trasorului se consideră timpul de începere a reacției, iar i_0 s-a determinat în aceeași soluție, dar în absența fazei solide. Temperatura de reacție s-a menținut constantă în decursul experimentărilor. Cele două faze sînt menținute într-o agitare puternică.

Reacția s-a oprit la un timp predeterminat, introducînd cîteva picături de floculant care produce separarea rapidă a celor două faze. Radioactivitatea a fost urmărită atît pe probe solide, cît și lichide. În cazul probelor solide, precipitatul a fost spălat de mai multe ori.

Suprafața specifică a lui CaO sau $Ca(OH)_2$ s-a determinat prin metoda B.E.T.

În alternativa folosirii amestecului de apă și solvent organic, prezența floculantului nu mai este eficace la separare; aceasta se realizează prin filtrare sub vid.

Rezultatele obținute

Într-o serie de lucrări experimentale efectuate cu $Ca(OH)_2$ obținut la 70°C sau cu CaO calcinat, utilizate ca faze solide, în prezența fazei apoase ca trasor, s-au obținut reprezentări tipice ale lui ln (1—F) funcție de t așa cum sînt date în figura 1.

În toate cazurile se remarcă un timp de semischimb de 30 ± 2 min, independent de temperatura de calcinare sau de forma chimică a ionului schimbător existent în fază apoasă, cu o singură excepție, și anume, cazul lui $Ca(OH)_2$ obținut la 70°C. Cantitatea de trasor radioactiv inclusiv purtătorul, existent sub formă solubilă în faza apoasă, exercită o influență asupra valorii timpului de semischimb numai atunci cînd concentrația compusului depășește 1.10^{-1} mol/l.

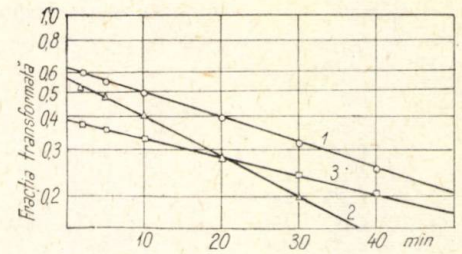


Fig. 1. Dependența factorului de transformare de timp:
1 — CaO + $CaCl_2$ apos la 25°C; *2* — CaO + $CaCl_2$ apos la 50°C; *3* — $Ca(OH)_2$ la 70°C + $CaCl_2$ apos la 25°C.

Constantele de viteză k au fost și ele calculate, iar valorile obținute sînt redate în tabelul 1, împreună cu alte date importante.

Estimarea lui i_∞ trebuie făcută cu atenție, datorită unei variații (scăderi) ușoare, după mai multe ore, ca urmare a solubilității CaO și redepunerii lui pe particulele solide.

Rolul temperaturii asupra lui i_∞/i_0, $t_{1/2}$ și k este redat în tabelul 2. Lucrările experimentale s-au efectuat cu CaO calcinat la 1000—1100°C, dar păstrat 48 ore în contact cu apa (absența aerului) înainte de începerea determinărilor. Trasorul folosit a fost $^*CaCl_2$. Din tabel se observă că timpul de semischimb crește la temperaturi mai coborîte și că aceeași tendință o urmează i_∞/i_0. Constanta de viteză crește cu temperatura. O reprezentare grafică a lui log k funcție de $1/T$ permite calculul energiei de activare a procesului. Valoarea medie stabilită este de $1{,}66 \pm 0{,}20$ kcal/mol. Totodată, se poate admite că în acest interval de temperatură variația lui c_0 nu este prea mare pentru a introduce erori semnificative.

În vederea stabilirii rolului moleculelor de apă în proces, s-a introdus ca mediu lichid un amestec apă/solvent la un raport 1:1. În sfîrșit, apa a fost complet înlocuită cu alcool etilic absolut. Alți solvenți duc la dificultăți la separarea fazelor ca și dizolvarea trasorului sub forma de clorură de calciu. Toate aceste determinări s-au făcut la 25°C. Rezultatele sînt date în tabelul 3. Comparînd datele din tabelele 3 și 2 se remarcă rolul jucat de prezența mediului organic. În primul caz, valorile lui k sînt mai mari. Influența constantei dielectrice D a mediului este de asemenea importantă. Reprezentînd grafic log k funcție de D se obține o funcție simetrică în jurul valorii constantei dielectrice 50 (fig. 3).

Studiul efectuat pentru mediul neapos, alcool etilic absolut, la diverse temperaturi, a dus la stabilirea unei energii de activare de 1,28 kcal/mol (fig. 2). În acest caz, intervalul de temperatură a fost de 25—50°C, deoarece la 15°C procesul este mult încetinit, iar valoarea c_0 este mică. În tabelul 4 sînt date rezultatele mai importante obținute pentru alcoolul etilic absolut.

Tabelul 1

INFLUENȚA FAZEI SOLIDE ȘI A TRASORULUI ASUPRA LUI k, LA 25°C.

Nr. crt.	Proveniența fazei solide, °C	Trasor	c_L, mol/l	$t_{1/2}$, min	i_∞/i_0	k, $mol^{-1}\ s^{-1}$
1	CaO 900	$*CaCl_2$	$2 \cdot 10^{-2}$	31	0,32	$6,1 \cdot 10^{-2}$
2	CaO 900	$*CaCl_2$	$2 \cdot 10^{-2}$	29	0,31	$6,2 \cdot 10^{-2}$
3	CaO 1000	$*CaCl_2$	$2 \cdot 10^{-2}$	32	0,31	$5,7 \cdot 10^{-2}$
4	CaO 1100	$*CaCl_2$	$2 \cdot 10^{-2}$	31	0,30	$5,7 \cdot 10^{-2}$
5	CaO 1350	$*CaCl_2$	$2 \cdot 10^{-2}$	31	0,32	$6,1 \cdot 10^{-2}$
6	CaO 1100	$*Ca(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-2}$	31	0,30	$5,7 \cdot 10^{-2}$
7	CaO 1100	$*Ca(NO_3)_2$	$2 \cdot 10^{-2}$	30	0,30	$5,8 \cdot 10^{-2}$
8	$Ca(OH)_2$ 70°	$*CaCl_2$	$2 \cdot 10^{-2}$	44	0,34	$4,5 \cdot 10^{-2}$
9	CaO 1100	$*CaCl_2$	$1 \cdot 10^{-1}$	35	0,33	$1,1 \cdot 10^{-2}$
10	CaO 1100	$*CaCl_2$	$2,7 \cdot 10^{-1}$	41	0,34	$3,6 \cdot 10^{-3}$

Tabelul 2

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA LUI k, c_0 ȘI $t_{1/2}$ PENTRU MEDIUL APOS.

Nr. crt.	Temperatura, °C	c_L, mol/l	$t_{1/2}$, min	i_∞/i_0	k, $mol^{-1}\ s^{-1}$	c_0, mol/cm^2
1	50	$1,7 \cdot 10^{-2}$	20	0,21	$7,2 \cdot 10^{-2}$	
2	50	$1,7 \cdot 10^{-2}$	18	0,21	$7,9 \cdot 10^{-2}$	$1,29 \cdot 10^{-9}$
3	50	$1,7 \cdot 10^{-2}$	19	0,195	$7,1 \cdot 10^{-2}$	
4	35	$1,9 \cdot 10^{-2}$	24	0,25	$6,4 \cdot 10^{-2}$	
5	35	$1,9 \cdot 10^{-2}$	25	0,26	$6,45 \cdot 10^{-2}$	$1,06 \cdot 10^{-9}$
6	25	$2,0 \cdot 10^{-2}$	29	0,31	$6,2 \cdot 10^{-2}$	
7	25	$2,0 \cdot 10^{-2}$	31	0,32	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$8,6 \cdot 10^{-10}$
8	25	$2,0 \cdot 10^{-2}$	31	0,30	$5,7 \cdot 10^{-2}$	
9	25	$2,0 \cdot 10^{-2}$	32	0,31	$5,75 \cdot 10^{-2}$	
10	25	$2,0 \cdot 10^{-2}$	31	0,32	$6,03 \cdot 10^{-2}$	

Tabelul 3

INFLUENȚA MEDIULUI ORGANIC/APOS, PRECUM ȘI A FORMEI CHIMICE A FAZEI SOLIDE ASUPRA LUI k ȘI $t_{1/2}$

Nr. crt.	Sistemul ales	c_L, mol/l	$t_{1/2}$, min	i_∞/i_0	k, $mol^{-1}s^{-1}$
1	Alcool/apă	$3,6.10^{-3}$	35	0,10	$9,3.10^{-2}$
2	Dioxan/apă	$3,0.10^{-3}$	25	0,19	$3,0.10^{-1}$
3	Acetonă/apă	$1,9.10^{-3}$	35	0,15	$2,6.10^{-1}$
4	Alcool etilic absolut	$1,2.10^{-3}$	35	0,13	$3,6.10^{-1}$
5	Alcool etilic absolut $Ca(OH)_2$ 70°C	$2,0.10^{-3}$	44	0,15	$2,0.10^{-1}$

Tabelul 4

DEPENDENȚA DE TEMPERATURĂ A LUI k, c_0 ȘI $t_{1/2}$ PENTRU MEDIUL NEAPOS

Nr. crt.	Temperatura, °C	c_L, mol/l	$t_{1/2}$, min	i_∞/i_0	k, $mol^{-1}\ s^{-1}$	c_0, mol/cm^2
1	15	$2,0.10^{-3}$	21	0,40	$1,1.10^{-1}$	$0,56.10^{-10}$
2	25	$1,2.10^{-3}$	35	0,13	$3,6.10^{-1}$	$1,90.10^{-10}$
3	35	$2,0.10^{-3}$	30	0,20	$3,9.10^{-1}$	$1,93.10^{-10}$
4	50	$2,0.10^{-3}$	30	0,22	$4.2.10^{-1}$	$2,3.10^{-10}$

Aplicînd metoda B.E.T. se determină suprafața specifică a lui $Ca(OH)_2$ și CaO, care sînt, respectiv, $1,73.10^5$ și 5.10^5 cm^2/g. În ultimul caz nu se observă variații semnificative ale lui S funcție de temperatura de calcinare. Dacă aceste date sînt introduse în c_0, în cazul sistemului apos se remarcă o ușoară creștere cu temperatura (tabelul 2). Același lucru este valabil și pentru alcoolul absolut (tabelul 4).

Interpretarea rezultatelor

Hidroxidul de calciu are o reacție puternic alcalină în soluție apoasă, iar gradul de ionizare la saturare $\alpha_{25°} = 0,77$. A doua constantă de ionizare pentru $CaOH^+ \overset{K}{\rightleftharpoons} Ca^{++} + OH^-$ este $K = 0,046$. Cunoscînd solubilitatea CaO la 25°C (saturație) ca fiind $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l, atunci $Ca^{++} + CaOH^+ = 0,77 \cdot 2 \cdot 10^{-2}$ și, pe de altă parte $[Ca^{++}]\ [OH^-]/[CaOH^+] = 0,046$, din cele două ecuații cu două necunoscute se pot calcula speciile existente. În ultima relație se știe că pH-ul mediului la saturație este 12,6 și, deci, se introduce concentrația corespunzătoare a ionilor OH^-. Astfel, se estimează existența următoarelor specii: $CaOH^+ = 7.2 \cdot 10^{-3}$, $Ca^{++} = 8,3 \cdot 10^{-3}$ și $Ca(OH)_2 = 0,46 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

Pe baza acestor date se știe că $CaOH^+$ se află sub forma $CaOH(H_2O)_5^+$, iar Ca^{++} sub forma $Ca(H_2O)_6^{++}$.

Astfel, se poate imagina un schimb izotopic virtual aproape instantaneu care are loc în mediul apos omogen între speciile amintite:

$$Ca(OH)_2 + \overset{*}{CaCl_2} \rightleftharpoons \overset{*}{Ca(OH)_2} + CaCl_2 \qquad (6)$$

În continuare ar avea loc schimbul izotopic eterogen cu speciile radioactive, adică $Ca(OH)_2$ din soluție.

Etapa a doua decurge la suprafața particulei solide și determină viteza de reacție. Difuziunea în faza lichidă se neglijează pentru motivele arătate. Atunci se poate scrie reacția de schimb:

$$Ca(OH)_2\,(S) + \overset{*}{Ca}(OH)_2\,(L) \rightleftharpoons \overset{*}{Ca}(OH)_2\,(S) + Ca(OH)_2\,(L) \quad (7)$$

În acest proces, datorită fenomenelor de dizolvare și recristalizare, determinarea lui i_∞ trebuie făcută cu atenție.

Procesul de transfer s-ar reprezenta astfel: speciile $CaOH(H_2O)_5^+$, $Ca(H_2O)_6^{++}$ și $Ca(OH)_2H_2O$ se apropie prin difuziune de particula solidă, unde sînt adsorbite la suprafață. Următorul proces constă în pierderea apei de hidratare (solvatare), iar speciile radioactive intră în rețeaua cristalului. Totodată are loc însă și procesul invers, speciile nemarcate din rețeaua solidă se îndreaptă spre suprafață, se solvatează și intră în faza lichidă. Schimbul izotopic este încetinit atunci cînd se folosește ca fază solidă hidroxidul preparat la 70°C. În cazul CaO calcinat la 900—1350°C are loc un proces mai intim, care include pierderea completă a apei din rețea, însoțită de deplasări structurale. În prezența apei, hidroxidul se reformează, dar foarte probabil conține mai puțină apă adsorbită. Se presupune că stratul apos adsorbit împiedică procesul. În cazul hidroxidului obținut la 70°C, stratul apos adsorbit are o grosime mai mare. Pe de altă parte, diferențele suprafețelor specifice fac și ele ca rezistența la schimb să fie mai mare (cazul hidroxidului la 70°C), atunci cînd suprafața de contact este mai mică.

Procesul de schimb este accelerat la temperaturi mai mari datorită unei concentrații mărite a ionilor care realizează schimbul, aflați pe suprafața particulei. În aceste condiții, $t_{1/2}$ este mai mic, iar k mai mare.

Energia de activare a reacției de schimb din mediul apos, calculată după figura 2, este, așa cum s-a văzut, de 1,68 kcal/mol și rezultă din lucrul necesar ca speciile existente pe suprafață să învingă forțele din rețea, iar pentru speciile care intră să scape de apă.

În alternativa prezenței solvenților neapoși, condițiile ca și rezultatele sînt cele date în tabelul 3. Datele experimentale confirmă că, prin prezența sa, solventul organic exercită o importantă influență asupra vitezei de reacție, a funcției de schimb i_∞/i_0, ca și a lui k. Valorile lui k sînt mai mari decît în mediu apos. O comportare similară apare în lipsa completă a apei, în mediu de alcool etilic absolut. Prezența componentei neapoase reduce moleculele de apă la suprafața particulei, astfel că trecerea atomilor de calciu prin barieră este ușurată. Această comportare apare în figura 3, unde funcția log k față de D are o formă simetrică, care scade cu creșterea lui D. O scădere și mai accentuată se observă în jurul valorii de 50 D, unde apare net rolul apei adsorbite la suprafață. De la 50 spre valori mici ale lui

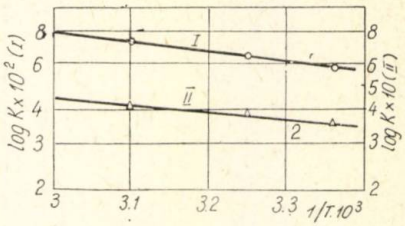


Fig. 2. Dependența lui k de temperatură:
I — pentru mediu apos; *II* — pentru mediu neapos

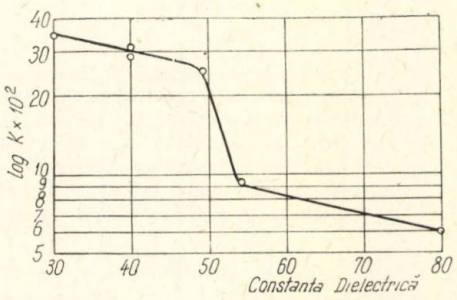


Fig. 3. Dependența lui k de constanta dielectrică.

D, apa fiind mai puțin „bogată", schimbul are loc mai ușor. Așadar, are loc o competiție între moleculele de apă și alcool, dar treptat apa este eliminată. În continuare, urmează o dependență micșorată față de D, fapt ce duce la presupunerea că apa de pe suprafață a fost înlocuită. În această alternativă, schimbul se face mai ușor.

În cazul alcoolului absolut, energia de activare stabilită în această lucrare este de 1,28 kcal/mol; ea însăși confirmă presupunerea făcută. Pe de altă parte, se știe că la valori reduse ale lui D disocierea $Ca(OH)_2$ și $CaCl_2$ este afectată. În absența totală a apei, atît CaO, cît și $CaCl_2$ solubil în alcool absolut urmează aceleași lege, dar valorile lui k sînt mai mari decît la soluțiile apoase. Apare deci o nouă confirmare că procesul decurge mai ușor în lipsa apei.

În prezența alcoolului absolut, CaO dă specii de forma $Ca(OH)\cdot(OR)$, iar $CaCl_2$ formează $CaCl_2\cdot 6H_2O$.

În același sistem, dar în prezența hidroxidului obținut la 70°C, reacția de schimb decurge mai încet. În concluzie, atît apa de constituție (apa în general), cît și suprafața specifică joacă un rol hotărîtor în procesul de schimb.

Bibliografie

1. Lieser, K. H., Gütlich, Ph. și Rosenbaum, I. Radiochimica Acta **4**, 1965, p. 217.
2. McKay, H., Nature, **142**, 1938, p. 997.
3. Lieser, K. H., Gütlich, Ph. și Rosenbaum., I. Radiochimica Acta **1**, 1966, p. 39.

▲ ▲ ▲

LAURENȚIU FILIPESCU
MIOARA FILIPESCU

Echilibrul lichid-solid. Metodă analitică de interpretare a datelor experimentale

D.C.541.123.2

An analytical method for interpreting the experimental data obtained from studying the liquid-solid equilibrium in reciprocal ternary and quaternary systems of mineral salts are presented. The method allows to accurately calculate the chemical composition of the solid phases in equilibrium with the liquid phase and to identify the individual chemical compounds by using a minimum quantity of experimental data. At the same time, the paper describes the investigation methodology of the systems analysed in order to obtain some significant experimental data.

În sistemele multicomponente de săruri, compoziția fazei solide în echilibru cu faza lichidă este determinată indirect prin metoda reziduului umed [1]. O analiză chimică directă a fazei solide nu este posibilă, întrucît aceasta nu poate fi separată complet de faza lichidă. Celelalte metode de determinare a compoziției fazei solide — analiza termică și termică diferențială, analiza de raze X etc. — sînt metode auxiliare, care pot confirma și completa rezultatele metodei indirecte.

Extrapolarea grafică a compoziției fazei solide se bazează pe următorul raționament: într-un sistem ternar format din apă și două săruri cu ion comun, conoda care unește punctul figurativ al fazei solide pure și punctul figurativ al fazei lichide în echilibru cu faza solidă este locul geometric al tuturor punctelor figurative reprezentînd amestecuri dintre faza lichidă și cea solidă. Același raționament este valabil și pentru sistemele pluricomponente.

Compoziția amestecului inițial, care, la echilibru, se scindează în două faze, este cunoscută, iar compoziția fazei lichide și a reziduului umed se determină prin analiză. Două din aceste puncte sînt suficiente pentru trasarea unei conode. Este evident că mai multe conode situate în cîmpul de cristalizare al unei sări trebuie să se intersecteze în punctul figurativ al fazei solide cu care soluția este saturată în acel cîmp.

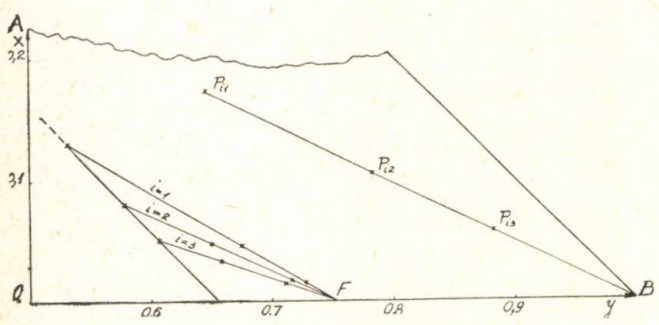


Fig. 1. Izoterma sistemului ternar $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl - (C_2H_5)_3NH \cdot HCO_3 - H_2O$ la 10°C

Hill și Ricci [2] au arătat că utilizarea compoziției amestecului inițial și a compoziției fazei lichide pentru trasarea conodei prezintă mai multă precizie deoarece, în general, compoziția reziduului umed se determină cu erori mai mari decît compoziția amestecului inițial sau a fazei lichide.

Rezultate mai precise se pot obține dacă extrapolarea grafică a compoziției fazei solide este înlocuită cu o extrapolare algebrică [3, 4].

Rezultatele experimentale au arătat că metoda algebrică este încă destul de imprecisă, dacă pentru trasarea conodelor se iau în considerație doar două puncte, iar compoziția fazei solide se determină prin intersecția a numai două conode. Chiar în cazul sistemelor simple sînt necesare suficiente date experimentale care să permită extrapolarea compoziției fazei solide printr-o analiză de regresie.

În această lucrare autorii își propun abordarea unei astfel de analize la interpretarea datelor experimentale obținute la studiul echilibrului lichid — solid în sisteme apoase ternare și cuaternare — reciproce de săruri.

I. Sistemul ternar

1. *Ecuația conodei.* Pentru a scrie ecuația unei conode, Schott [3] a propus transformarea coordonatelor triunghiulare în coordonate rectangulare. Heric [4] a arătat că această transformare nu simplifică și nici nu îmbunătățește metoda, întrucît compoziția unui sistem ternar dată în fracții masice sau fracții molare poate fi exprimată direct în coordonate rectangulare.

În figura 1 se vede că, dacă x este concentrația componentului A, y este concentrația componentului B și $1 - (x + y)$ — concentrația apei, amestecurile binare apă — sarea A și apă — sarea B sînt situate pe cele două axe de coordonate, iar amestecurile ternare apă — sarea A — sarea B sînt situate în interiorul triunghiului AOB. Orice amestec ternar poate fi figurat cu ajutorul a două coordonate x și y reprezentînd concentrațiile celor două săruri în fracții masice sau fracții molare.

Cunoscînd coordonatele punctelor P_{i1} (x_{i1}, y_{i1}), $P_{i2}(x_{i2}, y_{i2})$ şi P_{i3} (x_{i3}, y_{i3}), reprezentînd faza lichidă, amestecul iniţial şi, respectiv, reziduul umed, şi ştiind că aceste puncte sînt coliniare, ecuaţia conodei i pe care sînt situate aceste puncte este dată de oricare dintre ecuaţiile:

$$\begin{vmatrix} x & y & 1 \\ x_{i1} & y_{i1} & 1 \\ x_{i2} & y_{i2} & 1 \end{vmatrix} = 0 \qquad (1)$$

$$\begin{vmatrix} x & y & 1 \\ x_{i1} & y_{i1} & 1 \\ x_{i3} & y_{i3} & 1 \end{vmatrix} = 0 \qquad (2)$$

$$\begin{vmatrix} x & y & 1 \\ x_{i2} & y_{i2} & 1 \\ x_{i3} & y_{i3} & 1 \end{vmatrix} = 0 \qquad (3)$$

În general, dacă se cunosc j puncte situate pe conoda i, numărul de ecuaţii de tipul (1)—(3) este C_j^2. Forma generală a acestor ecuaţii este:

$$y = m_i x + n_i \qquad (4)$$

Deoarece la determinarea compoziţiei chimice a amestecurilor ternare P_{i1}, P_{i2}, şi P_{i3} apar erori experimentale, vor exista abateri de la coliniaritate şi coeficienţii m şi n nu vor satisface toate ecuaţiile (1)—(3). Ca urmare, stabilirea ecuaţiei conodei i se reduce la calcularea coeficienţilor m şi n care vor aproxima cel mai bine ecuaţiile (1)—(3). Problema poat fi rezolvată cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate [5].

Considerînd j puncte situate pe conoda i şi introducînd în ecuaţia (4) valorile coordonatelor x_{ij} ale acestor puncte, se vor obţine j ecuaţii de tipul:

$$Y_{ij} = m_i x_{ij} + n_i \qquad (5)$$

Coeficienţii m_i şi n_i se găsesc impunînd condiţia ca suma pătratelor abaterilor valorilor ordonatei punctelor cunoscute y_{ij} de la valoarea Y_{ij}, calculată cu relaţia (5), să fie minimă:

$$\varepsilon = \sum_1^i (y_{ij} - Y_{ij})^2 = \sum_1^j [y_{ij} - (m_i x_{ij} + n_i)]^2 = \text{minim} \qquad (6)$$

adică:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial m} = 0 \quad \text{şi} \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial n} = 0 \qquad (7)$$

Rezolvînd sistemul de ecuaţii (7) care conţine necunoscutele m_i şi n_i se găseşte:

$$m_i = \frac{j \sum_1^j x_{ij} y_{ij} - \sum_1^j x_{ij} \sum_1^j y_{ij}}{j \sum_1^j (x_{ij})^2 - \left(\sum_1^j x_{ij} \right)^2} = \frac{\sum_1^j (x_{ij} - \bar{x}_i)(y_{ij} - \bar{y}_i)}{\sum_1^j (x_{ij} - \bar{x}_i)^2} \qquad (8)$$

$$n_i = \frac{\sum_1^j (x_{ij})^2 \sum_1^j y_{ij} - \sum_1^j x_{ij} \sum_1^j x_{ij} y_{ij}}{j \sum_1^j (x_{ij})^2 - \left(\sum_1^j x_{ij} \right)^2} = v_i - m_i x_i \qquad (9)$$

în care $\bar{x}_i$ şi $\bar{y}_i$ sînt valorile medii ale coordonatelor celor j puncte cunoscute pe conoda i.

Dacă unul din cele j puncte cunoscute ale conodei este determinat cu o precizie mai mare decît celelalte $(j-1)$ — de exemplu punctul fazei lichide de coordonate x_{iL}, y_{iL} — atunci ecuaţia conodei i se poate scrie:

$$y = m_i (x - x_{iL}) + y_{iL} \qquad (10)$$

Procedînd ca mai sus, se găseşte panta dreptei (10):

$$m_i = \frac{\sum_1^j (y_{ij} - y_{iL})(x_{ij} - x_{iL})}{\sum_1^j (x_{ij} - x_{iL})^2} \qquad (11)$$

2. *Extrapolarea algebrică a compoziţiei fazei solide.* Punctul figurativ al fazei solide se găseşte la intersecţia a i conode care se găsesc în cîmpul de cristalizare al fazei respective şi ale cărui ecuaţii sînt de tipul ecuaţiilor (4) sau (10). Avînd mai mult de două ecuaţii stabilite pe baza datelor experimentale, poziţia punctului figurativ al fazei solide (y_s, x_s) se determină tot printr-o analiză de regresie.

Introducînd una dintre coordonatele punctului figurativ al fazei solide x_s (necunoscută) în ecuaţiile celor i conode, se obţin i ecuaţii de forma:

$$Y_{s,i} = m_i x_s + n_i \qquad (12)$$

Punînd condiţia ca suma pătratelor abaterilor valorilor ordonatei y_s de la valoarea $Y_{s,i}$, calculată cu relaţia (12), să fie minimă, se găsesc coordonatele punctului fazei solide:

$$\omega = \sum_1^i (y_s - Y_{s,i})^2 = \sum_1^i [y_s - (m_i x_s + n_i)]^2 = \text{minim} \qquad (13)$$

sau:

$$\frac{\partial \omega}{\partial x_s} = 0 \quad \text{şi} \quad \frac{\partial \omega}{\partial y_s} = 0 \qquad (14)$$

Rezolvînd sistemul de ecuaţii (14) se obţine:

$$x_s = \frac{\sum_1^i m_i n_i - i(\bar{m})(\bar{n})}{i(\bar{m})^2 - \sum_1^i (m_i)^2} \qquad (15)$$

$$y_s = \frac{\bar{m} \sum_1^i m_i n_i - \bar{n} \sum_1^i (m_i)^2}{i(\bar{m})^2 - \sum_1^i (m_i)^2} \qquad (16)$$

Analiza rezultatelor obţinute la extrapolarea algebrică a compoziţiei fazei solide în sistemul ternar este simplă şi comodă, deoarece faza solidă poate fi: un a din sărurile sistemului (anhidră sau hidratată),

o sare dublă (anhidră sau hidratată), un amestec mecanic al celor două săruri sau un amestec de cristale mixte de compoziție variabilă.

În primul caz, una dintre coordonatele x_s și y_s este egală cu zero, iar cea de-a doua este egală cu 1, dacă sarea este anhidră, sau diferă de 1, dacă sarea este hidratată. În cel de-al doilea caz, ambele coordonate x_s și y_s sînt cuprinse între 0 și 1 sau, dacă sarea dublă este anhidră, suma lor este egală cu 1. În cel de-al treilea caz conodele converg în punctul eutonic al sistemului și x_s și y_s vor fi coordonatele punctului invariant al sistemului la temperatură și presiune constante. În sfîrșit, în ultimul caz, conodele sînt neconvergente.

II. Sistemul cuaternar reciproc

Izoterma sistemului cuaternar reciproc de săruri reprezentată după metoda Janäcke — Le Chatelier include o proiecție conică a diagramei tridimensionale, în care apare compoziția salină a sistemului, și o proiecție ortogonală, în care concentrația apei în funcție de compoziția salină a sistemului este exprimată ca număr de moli de apă (M) la 100 moli amestec de săruri (fig. 2).

Pentru caracterizarea completă a unui sistem cuaternar reciproc sînt necesare serii de date experimentale care să acopere toate cîmpurile de cristalizare ale sistemului cu conode de tipul $A\ P'_{i1}$. Dacă compoziția salină a sistemului P_{i2} rămîne constantă și raportul M, apă/sumă săruri, variază, faza lichidă

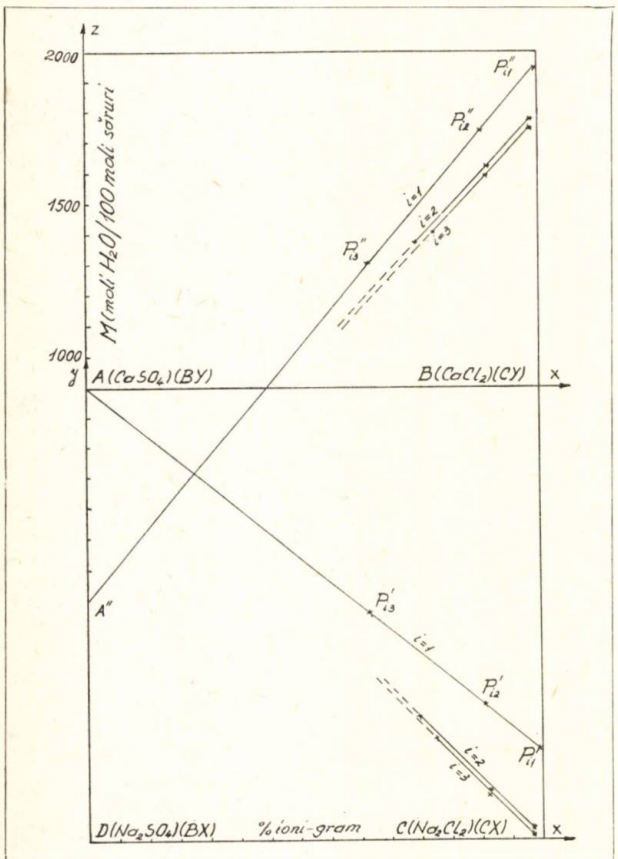


Fig. 2. Modelul izotermei sistemului cuaternar reciproc: $CaCl_2 - CaSO_4 - Na_2Cl_2 - Na_2SO_4 - H_2O$

poate fi saturată în una, două sau trei faze solide*. Astfel, alegînd diverse compoziții saline P'_{i2} și modificînd raportul M în limite destul de largi, se pot determina experimental toate curbele de echilibru aparținînd sistemului studiat. Ca și în cazul sistemului ternar, înlocuirea metodei grafice de extrapolare a compoziției fazei solide în echilibru cu soluțiile de compoziție variabilă cu metoda algebrică duce atît la îmbunătățirea preciziei de determinare a compoziției fazei solide, cît și la simplificarea procedurii de identificare a ei. Mai mult, în cazurile particulare în care interesează numai o anumită zonă de concentrații a sistemului, utilizarea metodei algebrice nu necesită studiul întregului sistem, și nici reprezentarea grafică a datelor de echilibru.

1. *Ecuația conodei.* Într-un sistem cuaternar reciproc $BX + CY \rightleftharpoons BY + CX$, suma concentrațiilor ionilor pozitivi este egală cu suma concentrațiilor ionilor negativi, adică:

$$[B] + [C] = [X] + [Y] = 1 \qquad (17)$$

Aparțin sistemului cuaternar reciproc toate compozițiile saline pentru care relația (17) este valabilă, cu condiția ca această compoziție salină să fie asociată cu o cantitate de apă M. Rezultă că, pentru a exprima univoc compoziția unui sistem oarecare P_{ij}, sînt necesare două sisteme de axe de coordonate: $y - x$ pentru reprezentarea compoziției saline și $z - x$ (sau $z - y$) pentru reprezentarea concentrației apei.

Fixînd originea axelor $y - x$ în $D(BX)$ și originea axelor $z - x$ în $A(BY)$, rezultă:

$$x = \frac{[C]}{[B] + [C]} \qquad y = \frac{[Y]}{[X] + [Y]} \qquad z = M$$

Un sistem oarecare P_{ij} este reprezentat univoc prin două puncte:

$$P'_{ij}(x'_{ij},\ y'_{ij}) \text{ și } P''_{ij}(x''_{ij},\ z''_{ij}).$$

Cunoscînd compoziția a cel puțin trei puncte** situate pe o conodă oarecare i:

P_{i1} — fază lichidă $P'_{i1}(x'_{i1},\ y'_{i1})$ și $P''(x''_{i1},\ z_{i1})$;

P_{i2} — amestec inițial $P'_{i2}(x'_{i2},\ y'_{i2})$ și $P''_{i2}(x''_{i2},\ z''_{i2})$;

P_{i3} — reziduu umed $P'_{i3}(x'_{i3},\ y'_{i3})$ și $P_{i3}(x''_{i3},\ z''_{i3})$,

și aplicînd același raționament ca în cazul sistemului ternar, se găsesc cele două ecuații ale conodei i în cele două sisteme de axe de coordonate:

$$y = m'_i x + n'_i \qquad (18)$$

$$z = m''_i x + n''_i \qquad (19)$$

Pantele celor două drepte, m'_i și m''_i și ordonatele la origine n'_i și n''_i se pot calcula urmînd același raționament ca în cazul sistemului ternar: Se găsește:

* Se exclude situația în care soluția este nesaturată, deoarece acest caz nu prezintă importanță în analiza de față.

** Dacă sistemul conține o singură fază solidă în echilibru cu faza lichidă, atunci punctele figurative ale tuturor soluțiilor obținute la variația concentrației apei M se vor găsi între P'_{i2} și P'_{i1} (fig. 2).

$$m'_i = \frac{\sum_1^j (x'_{ij} - \bar{x}'_i)(y'_{ij} - \bar{y}'_i)}{\sum_1^j (x'_{ij} - \bar{x}'_i)^2} \quad (20)$$

$$n'_i = \bar{y}'_i - m'_i \bar{x}'_i \quad (21)$$

şi:

$$m''_i = \frac{\sum_1^j (x''_{ij} - \bar{x}''_i)(z''_{ij} - \bar{z}''_i)}{\sum_1^j (x''_{ij} - \bar{x}''_i)^2} \quad (22)$$

$$n''_i = \bar{y}''_i - m''_i \bar{x}''_i \quad (23)$$

2. *Extrapolarea algebrică a compoziţiei fazei solide.* Datorită particularităţilor acestui tip de sistem, un punct situat într-un cîmp de cristalizare poate reprezenta fie o soluţie nesaturată, fie o soluţie în echilibru cu una, două sau trei faze solide. Poziţia punctului figurativ al sistemului indică numai faptul că sarea în cîmpul căreia se găseşte plasat figurează în mod cert între fazele solide în echilibru cu soluţia. Din această cauză, extrapolarea algebrică a compoziţiei fazei solide nu poate fi făcută decît prin corelarea datelor reprezentate în cele două sisteme de axe de coordonate şi trebuie precedată de o selecţie a conodelor ce urmează a fi utilizate. Este de preferat ca pentru extrapolarea compoziţiei fazei solide în cîmpul căreia se găsesc amestecurile iniţiale, să se ia în consideraţie acele conode pe care se găsesc fazele lichide cu concentraţia cea mai mică în această sare (de exemplu sarea *BY* în figura 2). Soluţiile cu concentraţii ridicate în sarea cu solubilitatea cea mai mică se află întotdeauna în echilibru cu două sau trei faze solide.

După selecţia preliminară a conodelor, se găsesc *i* ecuaţii de tipul (18) şi *i* ecuaţii de tipul (19). Urmînd acelaşi raţionament, ca la punctul I.2, se obţine:

$$x'_s = \frac{\sum_1^i m'_i n'_i - i(\bar{m}')(\bar{n}')}{i(\bar{m}')^2 - \sum_1^i (m'_i)^2} \quad (24)$$

$$y'_s = \frac{\bar{m}' \sum_1^i m'_i n'_i - \bar{n}' \sum_1^i (m'_i)^2}{i(\bar{m}')^2 - \sum_1^i (m'_i)^2} \quad (25)$$

şi respectiv:

$$x''_s = \frac{\sum_1^i m''_i n''_i - i(\bar{m}'')(\bar{n}'')}{i(\bar{m}'')^2 - \sum_1^i (m''_i)^2} \quad (26)$$

$$z''_s = \frac{\bar{m}'' \sum_1^i m''_i n''_i - \bar{n}'' \sum_1^i (m''_i)^2}{i(\bar{m}'')^2 - \sum_1^i (m''_i)^2} \quad (27)$$

Rezultatele obţinute sînt compatibile numai cu condiţia ca:

$$x'_s = x''_s \quad (28)$$

Interpretarea rezultatelor obţinute se bazează pe următoarele considerente generale, derivate din analiza geometriei metodei de reprezentare a sistemului cuaternar reciproc şi a modului în care au fost fixate axele de coordonate $y - x$ şi $z - x$:

a. Sistemul este format din două faze, faza lichidă aflată în echilibru cu o singură sare (*BY* în figura 2):

$x'_s = x''_s = 0$; $y'_s = 1$; $z''_s = 0$ *BY* este sare anhidră.

$x'_s = x''_s = 0$; $y'_s = 1$; $z''_s \neq 0$ *BY* este sare hidratată.

b. Sistemul este format din patru faze, o fază lichidă aflată în echilibru cu trei săruri. În acest caz, faza lichidă reprezintă un punct invariant al sistemului de temperatură şi presiune constante. Conodele corespunzătoare acestor sisteme nu se intersectează în punctul figurativ al fazei solide şi, deci, extrapolarea algebrică a datelor experimentale serveşte la determinarea precisă a unui punct eutonic al sistemului. Selectînd conodele pe care apar soluţiile de compoziţie aproximativ constantă, se obţine:

$$0 < x'_s = x''_s < 1;\ 0 < y'_s < 1;\ z''_s \neq 0$$

c. Sistemul este alcătuit din trei faze, o fază lichidă în echilibru cu două faze solide. Selecţia şi analiza conodelor reprezentînd un astfel de echilibru trebuie făcute după eliminarea conodelor aparţinînd sistemelor analizate la punctele *a* şi *b*. Extrapolarea algebrică a fazei solide serveşte în acest caz la identificarea amestecurilor mecanice, a sărurilor duble sau a cristalelor mixte formate de cele două săruri în echilibru cu soluţia. Considerînd sărurile *BX* şi *BY* (fig. 2) în echilibru cu soluţiile de compoziţie variabilă, sînt posibile următoarele situaţii:

— Sărurile *BX* şi *BY* nu formează săruri duble şi cristale mixte, atît în sistemul ternar $BX - BY - H_2O$, cît şi în sistemul cuaternar reciproc. Conodele derivate de la acelaşi amestec iniţial P_{ij} se intersectează în punctul figurativ al amestecului iniţial, în planul $y - x$, iar cele derivate de la amestecuri iniţiale diferite sînt divergente. În planul $z - x$, conodele se intersectează în originea axelor de coordonate: $x''_s = 0$; $z''_s = 0$, dacă sărurile sînt anhidre, sau într-un punct oarecare: $x''_s = 0$; $z''_s \neq 0$, dacă una sau ambele săruri sînt hidratate. Dacă una sau ambele săruri sînt hidratate atunci fiecare conodă *i* intersectează axa *AZ* la o valoare z''_s pentru care:

$$y'_i z''_{BY} + (1 - y'_i) z''_{BX} = (z''_s)_i$$

Informaţii suplimentare referitoare la hidratarea sau deshitratarea sărurilor *BX* şi *BY* în sistemul cuaternar se obţin din analiza conodelor de la punctul *a*.

— Sărurile *BX* şi *BY* formează una sau mai multe săruri duble. Fiecare sare dublă are curba ei de solubilitate şi, deci, conodele reprezentînd acest tip de echilibru converg în punctul figurativ al sării duble în planul $y - x$. În planul $z - x$, pentru $x'' = 0$, z''_s va fi egal cu zero dacă sarea dublă este

anhidră sau diferit de zero dacă sarea dublă este hidratată.

Deci:

$x'_s = x''_s = 0;\ 0 < y'_s < 1;\ z''_s = 0$ sare dublă $(BX)p \cdot (BY)_q$

$x'_s = x''_s = 0;\ 0 < y'_s < 1;\ z''_s \neq 0$

sare dublă $(BX)_p \cdot (BY)_q \cdot (H_2O)_k$

Informații suplimentare privind formarea sau descompunerea sărurilor duble se pot obține din analiza sistemului ternar $BX - BY - H_2O$.

— Sărurile BX și BY formează cristale mixte. Dacă sărurile BX și BY formează cristale mixte în sistemul ternar $BX - BY - H_2O$ și păstrează aceeași proprietate în sistemul cuaternar, conodele sînt divergente, iar pentru același sistem inițial P_{ij} conoda i rămîne fixă la variația concentrației apei în sistem.

Analiza expusă pentru cîmpul de cristalizare al sării BY (fig. 2) este valabilă pentru toate cîmpurile de cristalizare ale sistemului reciproc, fie păstrînd proiecția fixă față de axele de coordonate $y - x$ și $z - x$, fie rotind proiecția conică astfel încît sărurile BX, CX și CY să treacă succesiv prin poziția sării BY.

III. Exemplu de calcul

1. *Sistemul ternar.* În tabelul 1 sînt prezentate datele experimentale necesare trasării a trei conode ale sistemului $(C_2H_5)_3NH.Cl - (C_2H_5)_3NH.HCO_3 - H_2O$ situate în cîmpul de cristalizare al bicarbonatului de trietilamoniu [6]. Deoarece bicarbonatul de trietilamoniu nu se poate izola în stare pură din soluții apoase, nu s-a preparat un amestec inițial. Pentru îmbunătățirea preciziei de determinare a compoziției fazei solide au fost luate două probe de suspensie: prima, după o decantare prealabilă și a doua, după o filtrare sub ușoară presiune de CO_2, obținîndu-se seturi de trei puncte pentru fiecare conodă.

Păstrînd notațiile de la punctul I.1., punctele figurative aparținînd celor trei conode au fost reprezentate într-un sistem de axe rectangulare prezentat în figura 1.

Aplicînd relațiile (8) și (9) au fost calculați coeficienții m și n pentru fiecare conodă în parte și au fost obținute următoarele ecuații ale conodelor:

$$i = 1;\ 100\ y = -172x + 754 \quad (29)$$

$$i = 2;\ 100\ y = -206x + 748 \quad (30)$$

$$i = 3;\ 100\ y = -286x + 752 \quad (31)$$

Din ecuațiile (29)—(31) și relațiile (15) și (16) au fost obținute coordonatele punctului de intersecție al conodelor:

$$x_s = 0 \quad \text{și} \quad y_s = 0{,}753$$

Acest punct corespunde cristalohidratului F (fig. 1) al bicarbonatului de trietilamoniu. Conform datelor obținute formula cristalohidratului F este $(C_2H_5)_3NH.HCO_3.3H_2O$, rezultat care este în concordanță cu datele sistemului $(C_2H_5)_3N—CO_2—H_2O$ studiat de Bachelet și Guibé [7].

Tabelul 1

Nr. conodei i	Compoziția, % gr.					
	faza lichidă P_{i_1}		suspensia P_{i_2}		suspensia P_{i_3}	
	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$	$(C_2H_5)_3NH \cdot HCO_3$	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$	$(C_2H_5)_3NH \cdot HCO_3$	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$	$(C_2H_5)_3NH \cdot HCO_3$
1	$13{,}05 = x_{11} \cdot 10^2$	$52{,}94 = y_{11} \cdot 10^2$	$4{,}62 = x_{12} \cdot 10^2$	$67{,}50 = y_{12} \cdot 10^2$	$1{,}52 = x_{13} \cdot 10^2$	$72{,}75 = y_{13} \cdot 10^2$
2	$8{,}10 = x_{21} \cdot 10^2$	$57{,}70 = y_{21} \cdot 10^2$	$4{,}82 = x_{22} \cdot 10^2$	$65{,}02 = y_{22} \cdot 10^2$	$1{,}70 = x_{23} \cdot 10^2$	$71{,}58 = y_{23} \cdot 10^2$
3	$5{,}10 = x_{31} \cdot 10^2$	$60{,}65 = y_{31} \cdot 10^2$	$3{,}25 = x_{32} \cdot 10^2$	$65{,}80 = y_{32} \cdot 10^2$	$1{,}45 = x_{33} \cdot 10^2$	$71{,}10 = y_{33} \cdot 10^2$

Tabelul 2

Nr. conodei i	Compoziția fazei lichide (P_{i1})					Compoziția amestecului inițial (Pi_2)					Compoziția reziduului umed (Pi_3)				
	% ioni-gram				M moli H_2O/loo moli săruri	% ioni-gram				M moli H_2O/ loo moli săruri	% ioni-gram				M moli H_2O/ loo moi săruri
	$2Na^+$	Ca^{2+}	$2Cl^-$	SO_4^{2-}		$2Na^+$	Ca^{2+}	$2Cl^-$	SO_4^{2-}		$2Na^+$	Ca^{2+}	$2Cl^-$	SO_4^{2-}	
1	0,7947	0,2053 (y_{11L})	0,9942 (x_{11L})	0,0058	1951,7 (z_{11L})	0,6995	0,3005 (y_{12})	0,8752 (x_{12})	0,1248	1740,0 (z_{12})	0,5011	0,4989 (y_{13})	0,6247 (x_{13})	0,3753	1302,5 (z_{13})
2	0,9813	0,0187 (y_{21L})	0,9872 (x_{21L})	0,0128	1780,9 (z_{21L})	0,8878	0,1122 (y_{22})	0,8816 (x_{22})	0,1184	1608,4 (z_{22})	0,7569	0,2431 (y_{23})	0,7662 (x_{23})	0,2338	1430,0 (z_{23})
3	0,9799	0,0201 (y_{31L})	0,9846 (x_{31L})	0,0154	1778,4 (z_{31L})	0,8782	0,1218 (y_{32})	0,8830 (x_{32})	0,1170	1620,4 (z_{32})	0,7277	0,2723 (y_{33})	0,7283 (x_{33})	0,2717	1365,8 (z_{33})
4	0,9824	0,0176 (y_{41L})	0,9868 (x_{41L})	0,0132	1781,0 (z_{41L})	0,8875	0,1125 (y_{42})	0.8753 (x_{42})	0,1247	1630,1 (z_{42})	0,8183	0,1817 (y_{43})	0,7879 (x_{43})	0,2121	1493,5 (z_{43})

2. *Sistemul cuaternar.* În tabelul 2 sînt prezentate datele experimentale obținute la precipitarea ionului SO_4^{2-} din soluții concentrate de clorură de sodiu. Deoarece sulfatul de calciu dihidrat este un produs ușor filtrabil, a fost analizată posibilitatea precipitării acestui cristalohidrat din soluții conținînd cantități variabile de sulfat de sodiu. În figura 2 au fost reprezentate punctele aparținînd conodelor 1, 2 și 3. Întrucît compoziția fazei lichide a fost determinată cu precizie mai mare decît compoziția amestecului inițial și a reziduului umed, coeficienții m'_i, m''_i, n'_i, și n''_i din ecuațiile (18) și (19) au fost calculați cu relațiile (10) și (11) adaptate pentru sistemul cuaternar. Ecuațiile celor trei conode sînt:

$$i = 1;\ y = -0{,}7853\ x + 0{,}9870;\ z = 1602{,}3\ x + 201{,}5 \quad (32)$$
$$i = 2;\ y = -0{,}9863\ x + 0{,}9911;\ z = 1758{,}9\ x + 202{,}5 \quad (33)$$
$$i = 3;\ y = -0{,}9912\ x + 0{,}9972;\ z = 1596{,}1\ x + 205{,}3 \quad (34)$$

Din ecuațiile (32)—(34) și (24)—(27) se obțin coordonatele punctului figurativ al fazei solide:

$$x'_s = x''_s = 0;\ y'_s = 1{,}0150;\ Z''_s = 202{,}3$$

Rezultă că faza solidă este $CaSO_4.2H_2O$

Conoda $i = 4$ are ecuația:

$$i = 4:\ y = -0{,}8440\ x + 0{,}8508 \quad (35)$$

Această conodă intersectează axa *Dy* în punctul $y = 0{,}8508$, deci în echilibru cu soluția se găsesc două faze solide: $CaSO_4.2H_2O$ și $CaSO_4.Na_2SO_4$. Rezultatele obținute au fost confirmate de analiza difractometrică a probelor de fază solidă.

Din cele arătate a rezultat că dintr-un număr redus de probe au putut fi stabilite cu precizie condițiile în care precipită $CaSO_4.2H_2O$ ușor filtrabil, fără a fi necesară reprezentarea tuturor curbelor izotermei sistemului cuaternar.

IV. Concluzii

1. A fost prezentată o metodă analitică de interpretare a datelor experimentale obținute la studiul echilibrului lichid—solid în sisteme ternare și cuaternar reciproce de săruri minerale.

2. Metoda analitică prezentată permite calcularea cu precizie a compoziției fazelor solide și identificarea compușilor chimici individuali, fără alte date suplimentare în afara celor uzuale de echilibru.

3. Utilizarea metodei este simplă și prezintă avantajul că permite identificarea fazelor solide în echilibru cu faza lichidă fără investigarea întregii izoterme a sistemului, și în cazurile simple fără reprezentarea grafică a datelor de echilibru.

4. Metoda analitică reprezintă totodată și un criteriu de selecție a datelor experimentale, întrucît pot fi puse în evidență determinările eronate.

Bibliografie

1. Findlay, A. The Phase Rule, Dover Publications, Inc., New-York, 1951, p. 378.
2. Hill, A. E. și Ricci, J. E. J. Am. Chem. Soc. *53*, 1931,p. 4305
3. Schott, H. J. Chem. Eng. Data, *6*, 1961, p. 324.
4. Heric, F. L. J. Chem. Eng. Data, *7*, 1962, p. 467
5. Glück, A. Metode matematice în industria chimică. Ed. tehnică, București, 1971, p. 118
6. Filipescu, L. Teză de doctorat, Institutul politehnic-București, 1973
7. Bachelet, M. și Guibé, M. Bull. Soc. Chim. France, 1951, p. 544

* * *

recenzie

Gmelin — Handbuch der anorganischen Chemie. Ergänzungswerk zur 8.Auflage. Band 29. Zinnorganische Verbindungen. Teil 2. Zinntetraorganile R_3SnR'

Manualul Gmelin de chimie anorganică. Supliment la ediția 8. Vol. 29. Combinații organostanice. Partea a 2-a. Tetraorganili de staniu R_3SNR', Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1975, 480 pag.

Cartea recenzată completează seria de volume dedicate combinațiilor organostanice (începută cu vol. 26 care reprezintă partea 1) cu o monografie a tetraorganililor asimetrici ai staniului. Avînd în vedere că o largă aplicabilitate industrială a compușilor organostanici a determinat un interes susținut față de acest tip de compuși organometalici, literatura referitoare la combinațiile organostanice a crescut fără întrerupere: de la 200 publicații apărute pînă în 1935, la 1000 pînă în 1960, 5000 pînă în 1970 și în prezent aproape 1000 de publicații pe an. Volumul acesta face un mare serviciu celor care activează în domeniul cercetării și aplicării compușilor organometalici ai staniului, sistematizînd exhaustiv literatura publicată pînă în 1973. Volumul conține date despre toți compușii de tip R_3SnR' cunoscuți, referitoare la preparare, proprietăți fizice și chimice, utilizări, scutind pe cititor de căutarea unor informații altfel foarte dispersate într-un număr mare de publicații și brevete.

Volumul are o tablă de materii în limbile germană și engleză, precum și un index de formule care facilitează mult utilizarea lui. Textul întregului volum este în limba germană. De o importanță remarcabilă este și lista de bibliografie generală, referitoare la compușii organometalici ai staniului, cuprinsă în primele pagini ale volumului.

Volumul a fost alcătuit de dr. H. Schumann și dr. I. Schumann, specialiști cunoscuți în domeniul chimiei organometalice, în special al chimiei organostanice.

În lucrare fiecare compus organostanic cunoscut este tratat individual, indicîndu-se toate datele referitoare la modul de preparare și constantele sale fizice sau comportarea chimică. Adeseori aceste date sînt suficient de detaliate pentru a nu mai fi necesară consultarea sursei, deși la fiecare subcapitol este dată lista lucrărilor originale din care au fost extrase datele. Sînt tratați derivații asimetrici de trimetil-, trietil-, tripropyl-, tributil-, trifenil- staniu și alți compuși înrudiți. Compușii care au fost menționați doar sumar în literatură sînt adunați în 70 tabele.

Utilitatea acestui volum, ca și a întregii serii, mai ales cînd aceasta va fi completată, este evidentă. Întreaga serie va oferi celor interesați o sursă unică și de nelipsit în informarea deplină asupra combinațiilor organostanice, combinații utilizate pe scară din ce în ce mai largă ca stabilizatori pentru PVC, pesticide, catalizatori pentru fabricarea spumelor poliuretanice, componenți activi în vopsele antivegetative pentru nave, în conservarea lemnului și în alte cîteva domenii.

I. HAIDUC

SILVIA DANEŞ
FLORIN DANEŞ

Criteriu pentru evaluarea eficienţei proceselor de separare

D.C. 66.022: 621.928

An efficiency criterion is proposed which allows quantitative performance evaluation and comparison for a wide class of separation processes. Comparison is made in terms of the values of a "separation function" containing as parameters: the quantities and compositions of all inputs and outputs, the analytical precisions, the purity requirements for products and the difficulty degreees of the phase separations.

Noţiuni utilizate

În această lucrare privind teoria separării o serie de termeni sînt utilizaţi într-un mod diferit faţă de cel uzual, necesitînd explicaţii suplimentare. Astfel, după terminologia adoptată într-o lucrare anterioară [1]:

Component: substanţă care nu se poate scinda în constituenţi. Noţiunea are un sens mai larg decît cel uzual în termodinamică: de exemplu, un amestec de doi solvenţi cu proprietăţi apropiate poate fi considerat ca un singur component, dacă proporţia solvenţilor rămîne aceeaşi după toate operaţiile fizice sau chimice din sistem.

Fază: porţiune de materie cu proprietăţi constante în spaţiu, intrînd sau ieşind din sistem într-un loc şi/sau într-un moment diferit faţă de alte faze. Faza poate conţine unul sau mai mulţi componenţi, a căror separare spontană într-un timp rezonabil (sedimentare, decantare) nu este posibilă. Pe cînd o „fază" în sensul termodinamicii lui Gibbs este micro-omogenă, această caracteristică nu este indispensabilă „fazei" din teoria separării. Astfel, în timp ce în teoria separării o rocă se consideră o „fază", din punct de vedere termodinamic este un sistem de regulă polifazic (fiecare din mineralele constituente fiind o fază în sensul dat de Gibbs). Pe de altă parte, două din ieşirile unui sistem reprezentînd soluţii de alcool în apă în concentraţii diferite formează o singură fază din punct de vedere termodinamic (întrucît sînt miscibile), dar două faze distincte din punctul de vedere al teoriei separării.

Proces de separare: proces de modificare a distribuţiei componenţilor în diferite faze, cu conservarea cantităţii totale a fiecărui component. Proporţia cîte unui component în fiecare din fazele de ieşire creşte faţă de proporţia în faza sau fazele de intrare.

Procesul de separare astfel definit înglobează o gamă largă de procedee de laborator sau industriale, întîlnit în numeroase domenii (industria extractivă, chimică, metalurgică, farmaceutică, depoluare) sub denumiri ca: separare, concentrare, recuperare, extragere, epurare, purificare, rectificare.

Eficienţa separării (EFI): caracteristică cantitativă a procesului de separare permiţînd alegerea variantei optime dintr-un grup de procese concurente, pe baza valorii EFI maxime.

Într-o lucrare precedentă [2], s-a propus ca raţională introducerea EFI sub forma unui raport între alte două mărimi: efectul de separare (EFE) şi efortul de separare (EFO).

$$EFI = EFE/EFO \qquad (1)$$

Efort de separare: ansamblul caracteristicilor interne ale sistemului de separare — utilaje, fluxuri interne de materiale, mod de deservire, comandă şi control. Valoarea EFO este o caracteristică care se exprimă valutar, implicînd amortizarea investiţiilor, manopera şi costul materiilor prime, auxiliare sau al materialelor, după metodologii în general cunoscute [3].

Efect de separare: ansamblul caracteristicilor de intrare/ieşire din sistem, şi anume al „compoziţiei" fazelor (proporţia dintre componentul util şi cei consideraţi „impurităţi"), preciziei metodelor analitice, valorilor componenţilor, uşurinţei de trecere a componenţilor dintr-o fază în alta şi uşurinţei de separare a componenţilor.

Funcţie de separare: expresie analitică putînd caracteriza starea sistemului de separare la un moment dat. Cu notaţiile **S** pentru funcţia de separare şi *in* respectiv *f* pentru stările iniţială şi finală, efectul separării se poate exprima prin:

$$EFE = S_f - S_{in} \qquad (2)$$

Potenţial al componentului *i* în faza *j* (notat μ_{ij}) este contribuţia specifică adusă de unitatea de substanţă a componentului *i* la valoarea fazei *j*. Ca unitate de substanţă u_i poate fi aleasă orice mărime convenabilă (kg, m^3, mol etc.), eventual alta pentru fiecare component.

Din definiţiile ultimelor trei mărimi rezultă că EFE este definit (ca şi EFO) pînă la o constantă multiplicativă arbitrară (dat fiind conservarea cantităţii totale a fiecărui component între starea iniţială şi finală), iar **S** — pînă la două constante arbitrare, una multiplicativă şi alta aditivă.

Analiza criteriilor de eficienţă existente

Factorii funcţiei de separare

În literatura de specialitate [4] sînt indicate o serie de metodologii de evaluare a eficienţei separării propuse în literatura de specialitate. Cele circa 200 expresii analizate prezintă o serie de deficienţe, astfel:

— Unele metode de evaluare folosesc concomitent mai multe criterii — de exemplu cantitatea A_1 de fază în care se concentrează componentul valoros şi concentraţia A_2 a componentului valoros în această fază. Astfel de metode sînt neadecvate comparării diferitelor procedee de separare, întrucît de regulă A_1 şi A_2 variază în direcţii opuse.

— Alte metode se referă la cazuri particulare, de exemplu ţin seama numai de unul sau doi componenţi şi numai de una sau două faze de ieşire, cu o singură fază de intrare. În unele cazuri domeniul de aplicabilitate a criteriului de eficienţă este şi mai restrîns; spre exemplu, pentru unele procedee de separare în sisteme bicomponente cu două faze de ieşire, se propune ca criteriu [5] „separarea procentuală":

$$\text{Sep} = |\,(\mathbf{Pr\ I} - \mathbf{Pr\ II})/\,(\mathbf{Pr\ 1} - \mathbf{Pr\ 2})\,| \qquad (3)$$

unde **Pr** este valoarea numerică a unei proprietăţi fizice uşor măsurabile, indicii I şi II referindu-se la cele două faze finale, iar 1 şi 2 — la cei doi componenţi.

— De obicei nu se ţine seama de factorii enumeraţi la *„efectul de separare"*.

— O lipsă esenţială a procedeelor existente este caracterul empiric al formulelor de evaluare propuse.

În cele ce urmează, vor fi suplinite aceste lipsuri, prin introducerea unei funcţii de separare unice, suficient de generală, care să ţină seama de factorii enumeraţi şi care s-a obţinut plecînd de la o serie de cerinţe logice şi funcţionale.

O primă cerinţă este ca funcţia de separare să reflecte dependenţa de factorii menţionaţi. În acest sens, se propune pentru funcţia de separare forma generală:

$$S = S\left(M,\ \vec{R},\ A,\ B,\ C,\ G\right) \qquad (4)$$

în care R este un vector de dimensiune C, M şi G sînt matrici $\mathbf{C} \times \mathbf{F}$, iar A, B, C sînt matrici $\mathbf{C} \times \mathbf{C}$, în care **C** este numărul de componenţi iar **F** este numărul de faze:

$$R = (r_i);\ M = \|\, m_{i,k} \,\|;\ G = \|\, g_{i,k} \,\|;\ A = \|\, a_{i,j} \|$$
$$B = \|\, b_{i,j} \|;\ C = \|\, c_{i,j} \| \qquad (5)$$

i şi j fiind indici de componenţi, iar k — indice de fază:

$$i, j \in \{1,\ 2, \ldots \mathbf{C}\};\ k \in \{1,\ 2, \ldots \mathbf{F}\} \qquad (6)$$

În starea iniţială şi finală se găsesc aceiaşi componenţi dar fazele sînt diferite:

$$i_{in} = i_f \quad \text{şi} \quad k_{in} \neq k_f \qquad (7)$$

numerele totale de componenţi şi faze fiind supuse restricţiilor:

$$\mathbf{C} \geqslant 2; \quad \mathbf{F}_{in} \geqslant 1; \quad \mathbf{F}_f \geqslant 2 \qquad (8)$$

Semnificaţia mărimilor a, b, c, g, m, r este următoarea:

a) $m_{i,k}$ este cantitatea de component i în faza k. Unităţile pentru $m_{i,k}$ pot fi alese independent de cele pentru alţi componenţi, dar sînt aceleaşi în orice fază:

$$< m_{i,k} > = u_i \qquad (9a)$$

în care u_i este 1 mol, 1 kg, 1 l, 1 Nm^3 etc. În cazul procedeelor discontinue sau semicontinue, m reprezintă valoarea medie într-o perioadă de timp u_t arbitrară, aceeaşi pentru toţi componenţii şi aceeaşi cu cea pentru care se calculează efortul de separare EFO de la numitorul relaţiei (1). În acest caz:

$$< m_{i,k} > = u_i/u_t \qquad (9b)$$

În continuare se admite pentru simplificarea expresiei că $m_{i,k}$ se măsoară în u_i (conform relaţiei 9 a); în cazul introducerii dimensiunilor din (9 b) pentru $m_{i,k}$, corectarea dimensiunilor este imediată, prin introducerea lui u_i/u_t în loc de u_i.

Cantităţile $m_{i,\,k}$ satisfac condiţia evidentă de conservare:

$$\left(\sum_{k=1}^{\mathbf{F}} m_{i,\,k}\right)_{in} = \left(\sum_{k=1}^{\mathbf{F}} m_{i,\,k}\right)_f, \quad \forall i \qquad (10)$$

în caz contrar, procesul analizat nu mai este un proces de separare, ci un proces de transformare;

b) r_i este valoarea unităţii de cantitate a componenţilor, pentru o avansare standard de e ori (unde e este baza logaritmilor naturali) a concentraţiei componenţilor:

$$< r_i > = u_v/u_i \qquad (11a)$$

unde u_v este o unitate valutară arbitrară, identică pentru toţi componenţii ca şi pentru EFO;

c) $g_{i,\,k}$ este o măsură a dificultăţilor de îndepărtare a componentului i din faza k, reprezentînd costul separării unităţii de cantitate a componentului i:

$$< g_{i,k} > = u_v/u_i \qquad (11b)$$

de exemplu, în cazul unei soluţii apoase diluate conţinînd NaCl şi CO_2, valoarea g va fi mare pentru NaCl, medie pentru apă şi mică pentru CO_2 (care este uşor de îndepărtat, prin insuflare de aer);

d) $a_{i,\,j}$ reprezintă o măsură a purităţii necesare a componentului i, destinat utilizării, din punctul de vedere al conţinutului admisibil de component j; $a_{i,\,j}$ este definit prin valoarea maximă impusă prin norme pentru cantitatea de component j în unitatea de cantitate de component i şi are dimensiunile:

$$< a_{i,j} > = u_j/u_i \qquad (11c)$$

e) $b_{i,\,j}$ măsoară precizia determinării analitice a componentului i în componentul j, exprimată prin eroarea medie standard a raportului dintre cantitatea de component j şi cea de component i:

$$< b_{i,j} > = u_j/u_i \qquad (11d)$$

f) $c_{i,\,j}$ măsoară dificultatea separării dintre componenţii i şi j, dificultate cu atît mai mare cu cît cei doi componenţi sînt mai asemănători. De exemplu, pentru o fază constînd dintr-o soluţie apoasă de

Na_2CO_3, K_2CO_3, alcool, glicerină, CO_2 și O_2, valorile $c_{i,j}$ vor fi mari pentru Na_2CO_3—K_2CO_3, apă — alcool sau CO_2—O_2, medii pentru perechile apă—glicerină sau glicerină—alcool și mici pentru celelalte 15 perechi de componenți.

Se va adopta (deși sînt posibile și alte variante) un tip de mărime $c_{i,j}$ nedimensională:

$$< c_{i,j} > = 0 \tag{11e}$$

Se disting astfel trei mari grupe de factori care intervin cu roluri diferite în funcția de separare:

— factori „cantitativi" — cantitățile de componenți din diferite faze, $m_{i,k}$

— factori „calitativi absoluți" — proporțiile componenților în diferite faze, proporții definite prin rapoartele:

$$x_{i,j,k} = m_{i,k}/m_{j,k} \tag{11f}$$

Deși acești factori nu sînt independenți față de cei din prima grupă (reprezentînd rapoartele acestora), introducerea lor într-o grupă separată este justificată atît de cerința extensivității funcției de separare (vezi paragraful următor), cît și de faptul că, pentru un amestec propus separării, cantitatea totală din fiecare component este invariabilă, pe cînd raportul x poate varia de la zero la infinit în fiecare fază, în funcție de procedeul de separare ales;

— factori „calitativi relativi", a, b, c, g și r, a căror mărime este variabilă de la un moment la altul în funcție de conjunctură, admițînd un oarecare element subiectiv. Deși prezența acestor factori în funcția de separare conferă criteriului propus un caracter relativ, se opinează că menționarea lor este necesară întrucît reflectă o situație reală — posibilitatea ca un procedeu de separare să devină mai avantajos decît altul, în funcție de conjunctură.

Alte cerințe impuse funcției de separare

În afara cerințelor expuse pînă aici (unicitate, generalitate, justificare teoretică, reflectare completă a tuturor factorilor menționați), funcția de separare urmează să mai îndeplinească o serie de condiții, a căror enunțare va permite construirea treptată a funcției.

1. Extensivitatea funcției: la compoziție constantă a fiecărei faze, S trebuie să fie o funcție de gradul I în raport cu cantitatea fiecărui component. Aceeași cerință se impune în raport cu cantitatea fiecărei faze. În consecință, S trebuie să fie o mărime aditivă atît în raport cu cantitățile de faze cît și în raport cu cantitățile de componenți, prezentîndu-se astfel ca o funcție liniară de cantitățile componenților din fiecare fază:

$$S = \sum_{i=1}^{C} \sum_{k=1}^{F} m_{i,k} \cdot \mu_{i,k} \tag{12}$$

unde potențialul $\mu_{i,k}$ al componentului i în faza k nu mai depinde de factorii cantitativi, ci numai de cei calitativi, reprezentînd o funcție intensivă (omogenă de gradul zero în raport cu cantitățile $m_{i,k}$).

2. Din considerente dimensionale rezultă:

$$< \mu_{i,k} > = u_v/u_i; < \text{EFE} > = u_v \tag{13}$$

sau, ținînd seama de semnificația mărimii r_i:

$$\mu_{i,k} = r_i \cdot \delta_{i,k} \tag{14}$$

în care $\delta_{i,k}$ este „potențialul redus", nedimensional:

$$< \delta_{i,k} > = 0 \tag{15}$$

și depinzînd numai de factorii calitativi referitori la componentul i și la faza k, respectiv:

$$\delta_{i,k} = \delta_{i,k}(\vec{X}_{i,k},\ r_i,\ \vec{A}_{i,k},\ \vec{B}_{i,k},\ \vec{C}_{i,k},\ \vec{G}_{i,k}) \tag{16}$$

în care:

$$\vec{X}_{i,k} = (x_{j,i,k});\ \vec{A}_{i,k} = (a_{i,j});\ \vec{B}_{i,k} = (b_{i,j}); \tag{17}$$

$$\vec{C}_{i,k} = (c_{i,j});\ \vec{G}_{i,k} = (g_{j,k});\ \forall j,\ j \neq i$$

În locul celor $C + 3C^2 + 2C(F_f + F_{in})$ variabile independente din relația (4) pentru S, expresia (16) pentru $\delta_{i,k}$ conține numai $(5C - 4)$ variabile independente.

3. Invarianța la confundarea componenților. Fie doi componenți cu proprietăți identice, adică pentru indicii l, m ai acestor componenți:

$$r_l = r_m;\ g_{l,k} = g_{j,k}\ \forall k;\ a_{i,l} = a_{i,m},\ a_{l,i} = a_{m,i};$$

$$b_{i,l} = b_{i,m};\ b_{l,i} = b_{m,i};\ c_{i,l} = c_{i,m};\ c_{l,i} = c_{m,i}\ \forall i,$$

$$i \notin \{l,m\} \tag{18}$$

Fie transformarea constînd în înlocuirea unei cantități din componentul l cu o cantitate egală din componentul m, în faza k:

$$\Delta ml,_k + \Delta m_{m,k} = 0;\ \Delta m_{i,k} = 0,\ \forall i,\ i \notin \{l,m\} \tag{19}$$

Se impune ca potențialul redus $\delta_{i,k}$ al oricărui alt component din faza k să nu varieze la transformarea (19), adică:

$$(18) \cap (19) \rightarrow \Delta\mu_{i,k} = 0,\ \forall i,\ i \notin \{l,m\} \tag{20}$$

Condiția (20) este îndeplinită doar atunci cînd $\delta_{i,k}$ depinde numai de o funcție liniară E de cantitățile componenților în faza k, adică:

$$\delta_{i,k} = \delta_{i,k}\ (E_{i,k}) \tag{21}$$

$$E_{i,k} = \sum_{j=1}^{C} \varepsilon_{j,i,k} \cdot m_{j,k} \tag{22}$$

unde coeficienții $\varepsilon_{j,i,k}$ nu depind de $m_{j,k}$. Conform sensului fizic, $\varepsilon_{j,i,k}$ poate depinde de următorii factori:

$$\varepsilon_{j,i,k} = \varepsilon_{j,i,k}\ (m_{i,k},\ r_i,\ g_{j,k},\ a_{i,j},\ b_{i,j},\ c_{i,j}) \tag{23}$$

4. Invarianța la alegerea unității de măsură impune ca factorii din (23) să intre în expresia (22) numai sub forma unor rapoarte nedimensionale; ținînd seama de relațiile (9a) și (11a—11e), ca și de faptul că precizia analitică, puritatea cerută și posibilitatea de separare a componenților i și j prin îndepărtarea componentului j din faza k sînt mărimi independente, rezultă că $\varepsilon_{j,i,k}$ va fi o funcție liniară omogenă de gradul unu în variabilele α, β, γ definite prin:

$$1/\ \alpha_{j,i,k} = a_{i,j} \cdot m_i;\ 1/\ \beta_{j,i,k} = b_{i,j} \cdot m_i;$$

$$1/\ \gamma_{j,i,k} = r_i \cdot m_i \cdot f(c_{i,j})/g_{j,k}, \tag{24}$$

deci:

$$\varepsilon = \varepsilon(\alpha, \beta, \gamma) \tag{25}$$

Condiția omogenității de gradul 1 poate fi pusă sub forma:

$$\varepsilon(k\alpha, k\beta, k\gamma) = k\,\varepsilon(\alpha, \beta, \gamma) \tag{26}$$

unde pentru simplitate s-a omis grupul indicial j, i, k, la ε, α, β și γ.

5. Forma funcției (25) este determinată de proprietatea ca efectul relativ al fiecărei variabile independente (α, β sau γ) asupra mărimii ε să fie cu atît mai puternic, cu cît mărimea respectivă este mai mică, iar celelalte mărimi sînt mai mari; de exemplu, efectul purității cerute asupra mărimii ε este cu atît mai pronunțat cu cît puritatea cerută este mai scăzută ($\alpha_{i,j}$ mai mic) în raport cu m_j/m_i, precizia analitică este mai înaltă ($\beta_{i,j}$ mai mare) și separarea mai dificilă ($g_{j,k}$ mai mare sau $c_{i,j}$ mai mare).

Această proprietate se poate pune sub forma:

$$\left|\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial \ln y}\right| z,t = \frac{K}{y}\ ;\ y,z,t \in \{\alpha, \beta, \gamma\} \tag{27}$$

cu K — constantă comună. Relația (27) pentru z devine:

$|\partial \ln\varepsilon/\partial \ln z|_{y,t} = K/z$ sau, prin împărțire la relația (27):

$|\partial \ln y/\partial \ln z|_{\varepsilon,t} = -y/z$; după rearanjare se obține:

$d(1/y) + d(1/z) = 1$ la t și ε constante, și analog:

$d(1/t) + d(1/z) = 1$ la y și ε constante, ca și:

$$d(1/y) + d(1/t) = 1$$

la z și ε constante. Cea mai simplă formă pentru dependența (25) care să satisfacă aceste trei condiții împreună cu relația de omogenitate (26) este:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta} + \frac{1}{\gamma} \tag{28}$$

sau, înlocuind cu semnificațiile din (24):

$$\varepsilon_{j,i,k} = \frac{1}{m_i\left[a_{i,j} + b_{i,j} + \dfrac{r_i}{g_j}\cdot f(c_{i,j})\right]} \tag{29}$$

6. Forma funcției $f(c_{i,j})$ se alege observînd că dificultatea separării este invariantă la inversarea componenților:

$$f(c_{i,j}) = f(c_{j,i}) \tag{30}$$

Alegînd de exemplu ca mărime $c_{i,j}$ coeficientul de selectivitate la distribuția componenților i și j între faza k și o altă fază, în acest caz: $c_{i,j} = 1/c_{j,i}$, condiția (30) devenind:

$$f(c_{i,j}) = f(1/c_{i,j}) \tag{31}$$

Pe de altă parte, efectul termenului r_i/g_j asupra lui ε crește la selectivități mari ($c_{i,j} \to 0$ sau $c_{i,j} \to \infty$) și scade la selectivități mici ($c_{i,j} \to 1$); presupunînd m_i, $a_{i,j}$, $b_{i,j}$ și r_i constante, această condiție devine [ținînd seama că pentru $f(c_{i,j}) > 0$ din (29) se obține $d\varepsilon/dg/0$]:

$$\lim_{c_{i,j}\to 1}\left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial \ln g}\right)_c = 0 \tag{32}$$

$$\frac{d^2 \ln \varepsilon}{d\,|\ln c|\cdot d \ln g} > 0 \tag{33}$$

Efectul relativ al mărimii c asupra lui ε trebuie să fie redus la selectivități mari:

$$\lim_{c\to 0}\left|\frac{d \ln \varepsilon}{d \ln c}\right| = \lim_{c\to\infty}\left|\frac{d \ln \varepsilon}{d \ln c}\right| = 0 \tag{34}$$

Condițiile (30) ÷ (34) sînt îndeplinite, pentru semnificația dată coeficientului de selectivitate $c_{i,j}$, de funcția:

$$f(c_{i,j}) = \exp\left[-\frac{1}{\left(c_{i,j} - \dfrac{1}{c_{i,j}}\right)^2}\right] \tag{35}$$

care ia valorile: 1 pentru $c_{i,j} = 0$ sau $c_{ij} = \infty$ și 0 pentru $c_{i,j} = 1$.

Înlocuind $f(c_{i,j})$ din (35) în (29) și apoi ε în (22), se obține:

$$E_{i,k} = \frac{1}{m_{i,k}}\sum_{j=1}^{C}{}' \frac{m_{j,k}}{a_{i,j} + b_{i,j} + k_{j,i,k}} + D_{i,k} \tag{36}$$

unde D este o constantă (întrucît raționamentul pentru $\varepsilon_{i,j,k}$ este valabil doar dacă $j \neq i$), suma Σ' se referă la $j \neq i$, iar $k_{j,i,k}$ are semnificația:

$$k_{j,i,k} = \frac{r_i}{g_{j,k}}\exp\left[-\frac{1}{\left(c_{i,j} - \dfrac{1}{c_{i,j}}\right)^2}\right] \tag{37}$$

Dependența $\delta(E)$ din relația (21) poate fi stabilită pe baza următoarelor patru cerințe (presupunînd coeficienții r, g, a, b, c constanți).

7. Potențialul redus δ_i crește odată cu m_i și scade cînd cresc m_j:

$$\left(\frac{\partial \delta_{i,k}}{\partial m_{i,k}}\right)_{m_{j,k}} > 0;\quad \left(\frac{\partial \delta_{i,k}}{\partial m_{j,k}}\right)_{m_{i,k}} < 0$$

sau, întrucît $\partial E_i/\partial m_i < 0$ și $\partial E_i/\partial m_j > 0$:

$$d\delta_{i,k}/dE_{i,k} < 0 \tag{38}$$

8. Potențialul $\mu_{i,k}$ al componentului scade la amestecarea a două faze, ceea ce echivalează cu:

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_{i,k}}{\partial m^2_{i,k}}\right)_{m_{j,k}} > 0$$

de unde, ținînd seama de realțiile (14) și (21), rezultă:

$$d^2\,\delta_{i,k}/d\,E^2_{i,k} > 0 \tag{39}$$

9. La purități mici, potențialul redus variază proporțional cu lg m_i — cerință impusă de formele empirice ale dependenței costului concentrării în funcție de concentrație (vezi exemplul [6]):

$$\lim_{m_i\to 0}\left(\frac{\partial\,\delta_{i,k}}{\partial \ln m_{i,k}}\right)_{m_{j,k}} = 1 \tag{40}$$

10. La purități mari (în comparație cu cerințele de puritate, precizia analitică sau dificultatea separării), potențialul redus este practic independent de puritate:

$$\lim_{m_i\to\infty}\left(\frac{\partial\,\delta_{i,k}}{\partial\,m_{ik,}}\right)_{m_{j,k}} = 0 \tag{41}$$

Cerinţele de la punctele 7, 8, 9, 10 sînt indeplinite cel mai simplu de funcţia:

$$\delta_{i,k} = - \ln E_{i,k} \qquad (42)$$

cu condiţia $D > 0$ în relaţia (36). Se adoptă $D = 1$. Substituind în ordine $D = 1$ în (36), $E_{i,k}$ în (42), $\delta_{i,k}$ în (14) şi $\mu_{i,k}$ în (12) rezultă:

$$S = - \sum_{i=1}^{C} r_i \sum_{k=1}^{F} m_{i,k} \cdot \ln \left\{ 1 + \frac{1}{m_{i,k}} \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{C} \frac{m_{j,k}}{a_{i,j} + b_{i,j} + \frac{r_i}{g_{j,k}} \exp \left[- \frac{1}{(c_{i,j} - 1/c_{i,j})^2} \right]} \right\} \qquad (43)$$

expresia (43) reprezentînd funcţia de separare cerută.

Numărul de parametri de compoziţie independenţi este $\mathbf{C}(\mathbf{F}_{in} + \mathbf{F}_f - 1)$, iar cel de parametri calitativi relativi este $\mathbf{C}[\mathbf{F}_{in} + \mathbf{F}_f + (5\ \mathbf{C} - 3)/2]$, dintre care $\mathbf{C}$ parametri r, $\mathbf{C}\ (\mathbf{F}_{in} + \mathbf{F}_f)$ parametri g, cîte $(\mathbf{C}^2 - \mathbf{C})$ parametri a şi b, respectiv $(\mathbf{C}^2 - \mathbf{C})/2$ parametri c.

Discuţie

Evaluarea parametrilor este necesară numai cînd aceştia au un efect important asupra mărimii S: se pot astfel neglija componenţii existenţi în cantităţi foarte mici (cu excepţia situaţiei cînd sînt foarte valoroşi, sau cînd cerinţele de puritate sînt mari, iar îndepărtarea — dificilă).

De exemplu, în general $b \ll a$, aşa încît b se evaluează numai cînd nu există indicaţii asupra lui a. Dacă impuritatea este uşor de îndepărtat, atît a cît şi b pot fi consideraţi zero, iar c se consideră zero. Pentru impurităţi dificil de îndepărtat se consideră $c = 1$. În acest fel, numitorul expresiei-sumă din (43) devine:

$b_{i,j}$ — pentru impurităţi greu de îndepărtat, cu indicaţii despre puritate;

$a_{i,j}$ — pentru impurităţi greu de îndepărtat, fără indicaţii despre puritate;

$r_i/g_{i,k}$ — pentru impurităţi uşor de îndepărtat.

Mărimile r şi g se aleg din date economice; de exemplu, pentru un solid nevolatil (i) şi apă (j), faza k fiind soluţie apoasă concentrată, $g_{i,k}$ reprezintă costul evaporării per kg apă (dacă unitatea $u_j = 1$ kg). Pentru evaluarea r_i este nevoie de obicei de costul $K_{p,i}$ al purificării compusului i de la o compoziţie $(\vec{X}_i')$ a fazei la o compoziţie $(\vec{X}_i'')$, cost raportat la unitatea de produs i:

$$r_i = \frac{K_{p,i}}{\delta_i(\vec{X}_i'') - \delta_i(\vec{X}_i')}$$

În absenţa unei astfel de informaţii, se iau r_i proporţionale cu costul total al produsului i:

$$\frac{r_i}{r_j} = \frac{K_i}{K_j}$$

Analogiile termodinamice ale criteriului de evaluare propus, subliniate într-o lucrare anterioară [7], se extind dincolo de conceptele „component", „fază" şi „potenţial". Astfel, funcţia E prezintă analogii cu activitatea termodinamică; pentru u_i = număr de moli $(\forall i)$, $r_i = R(\forall i)$ şi $a_{i,j} + b_{i,j} + g_{i,j} \cdot f(c_{i,j}) = 1$, criteriul (43) ia forma particulară a criteriului entropic, propus în [8]:

$$S = - \mathbf{S}/R = \sum_{i=1}^{C} \sum_{k=1}^{F} x_{i,k} \cdot \ln x_{i,k}$$

unde: $\mathbf{S}$ este entropia totală a sistemului într-o stare dată (cu semn schimbat întrucît fenomenul de amestecare — opus celui de separare — este un proces spontan); R — constanta gazelor perfecte; $x_{i,k}$ — fracţia molară a componentului i în faza k.

Cu $\varepsilon_{j,i,k} = -1$, $r_i = 1$ şi $u_i = n_i$ (numărul de moli) se obţine — pentru sisteme bicomponente — un alt criteriu termodinamic, şi anume cel al lucrului $\mathbf{L}$ consumat în cascada ideală de separare [9]:

$$- \mathbf{L} = \mathbf{S} = \sum_{i=1}^{C} \sum_{k=1}^{F} n_{i,k} \cdot \ln \frac{n_{i,k}}{n_{i,k} - n_{j,k}}$$

Faţă de aceste două criterii, cel propus în lucrarea prezentată are avantajul unei dependenţe mai apropiate de cerinţele empirice enumerate.

Bibliografie

1. Daneş, S., Extracţia lichid-lichid însoţită de schimbul ionic. Dizertaţie, Institutul politehnic, Bucureşti, 1971.
2. Daneş, F., Bul. Inst. politehnic, Bucureşti, **31**, nr. 5, 1969, p. 51.
3. Powhall, J., Barnes, I., Trans. A.I.C.E., **40**, nr. 6, 1962 p. 513.
4. Barskiy, L. A., Plaksin I. N., Criterii de optimizare a proceselor de separare Nauka, Moscova, 1967.
5. Sullivan, I., Ruppel, C., Williham, Ch., I.E.C., **49** nr. 1, 1957, **110**.
6. Rabinovič, G. D., ş.a., Separare prin termodifuzie a amestecurilor lichide, Nauka i Tehnika, Minsk, 1971.
7. Daneş, S., Daneş, F., Criteriu termodinamic de evaluare şi comparare a performanţelor proceselor de separare. Comunicare la a 5-a Conferinţă republicană de chimie fizică generală şi aplicată, Bucureşti 1—4 sept., 1976.
8. Vigdorovič, V. I., ş.a. Izv. A.N.S.S.S.R., Metallurgiya i gornoe delo, **1964** nr. 2, p. 189.
9. Rozen, A. M., Teoria separării izotopilor în coloane, Atomizdat, Moscova, 1960.

COSTICĂ STRĂTULĂ

Hidrodinamica fluidizării în sistem trifazic cu fluxuri în contracurent

D. C. 66.096.5

Some aspects concerning the fluidization hydrodynamics of particles in a three-phase gas-solid-liquid system with countercurrent flows are presented. Data, relations and calculus methods for pressure drops in the layer, the minimum fluidization speed and the variation in the porosity of the three-phase fluidised layer with the speeds of the fluids in countercurrent are presented.

Interesul pentru studiul fluidizării trifazice a fost stimulat de recentele realizări industriale ale unor procese care cer un contact simultan între gaz, lichid şi stratul de particule suspendat cum ar fi: hidrocracarea produselor petroliere, procesele de absorbţie şi epurare a gaezlor, procesele de cristalizare, dizolvare şi extracţie cu barbotare de gaz, schimb de căldură între gaze şi lichide etc. [4, 6, 7, 8, 16, 21, 25, 28, 34].

Aceste procese diferă de procesele clasice prin intensitatea mult mai mare a contactării fazelor, productivitatea mai ridicată, limită mai largă de variaţie a vitezelor fazelor etc. De aceea studiul în vederea obţinerii de date şi relaţii pentru proiectarea cît mai exactă a aparatelor necesare realizării acestor procese este cu totul actual.

În fluidizarea trifazică particulele pot fi fluidizate fie de două fluxuri ascendente de gaz şi lichid în cocurent, fie de un flux ascendent de gaz în prezenţa unui flux descendent de lichid (în contracurent). Ca urmare, studiul hidrodinamic al fluidizării trifazice şi rezultatele acestuia vor fi diferite în funcţie de tipul de fluidizare abordat.

Ca şi la fluidizarea bifazică problemele care fac obiectul studiului hidrodinamic al stratului fluidizat trifazic sînt: căderea de presiune, viteza minimă de fluidizare şi corelaţia dintre porozitatea stratului şi viteza de fluidizare, diferenţa faţă de fluidizarea bifazică constînd numai în complexitatea mult mai mare a problemelor datorită prezenţei a două fluide. Ca urmare a acestui, fapt, relaţiile de calcul sînt mult mai puţin numeroase, au un grad de generalizare mult mai mic şi o precizie mult mai scăzută. Acest lucru era de aşteptat deoarece chiar pentru stratul fix de particule străbătut de două fluide, literatura nu dispune la ora actuală de relaţii precise de calcul al căderii de presiune.

Similar cu fluidizarea bifazică, fluidizarea trifazică poate fi şi ea omogenă şi neomogenă. Deşi literatura nu dispune pînă în prezent de date sigure de delimitare a acestor două tipuri de fluidizare trifazică, există totuşi încercări de descriere matematică a liniilor care delimitează domeniile de existenţă a fluidizării trifazice omogene şi neomogene. Un exemplu în această direcţie îl constituie lucrarea lui Ermakova şi colaboratorii [11] privind fluidizarea trifazică cu fluxuri în cocurent, ascendente (cazul reactoarelor catalitice).

După aceşti autori, viteza lichidului în condiţiile căreia se realizează o fluidizare omogenă reprezintă un parametru foarte important deoarece stratul fluidizat trifazic omogen prezintă un interes deosebit ca sistem cvasiomogen, adică omogenitatea stratului fluidizat trifazic pe întregul volum al reactorului permite descrierea acestuia cu ajutorul unui model cvasiomogen. În plus se poate presupune că tocmai regimul fluidizării omogene este cel mai favorabil pentru procesele de transfer de masă interfazic.

Matematic, viteza începutului fluidizării omogene fig. 1) este experimată de autori prin relaţia:

$$\frac{v^l_{3\,om}}{v^l_{2\,min}} = 1 + F_2 \qquad (1)$$

unde:

v^l_{3om} este viteza lichidului corespunzătoare începutului fluidizării omogene, m/s;

v^l_{2min} — viteza minimă de fluidizare a lichidului pentru sistemul bifazic lichid—solid: se calculează cu relaţia lui Thodes [15], Leva [19] etc.;

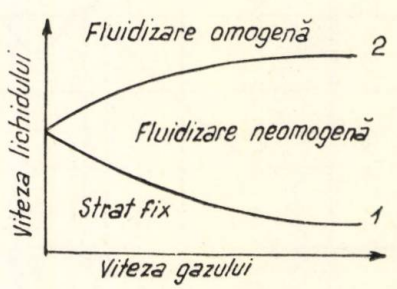


Fig. 1. Caracteristicile hidrodinamice ale stratului fluidizat trifazic.

F_2 — funcție de viteză a gazului și anume:

$$F_2 = 13{,}4 \left(\frac{v_g}{D_p^2} \right)^{0,5} \qquad (2)$$

Este evident că pentru $v_g = 0$, $F_2 = 0$ și $v_{3\,om}^l = v_{2\,min}^l$ deoarece în sistemul bifazic lichid—solid fluidizarea este omogenă. De asemenea cu creșterea lui F_2 (creșterea vitezei gazului) crește și viteza lichidului necesară creării regimului omogen al fluidizării.

1. Căderea de presiune în stratul fluidizat trifazic

Curgerea simultană în contracurent sau echicurent a două fluide (gaz și lichid) prin stratul fluidizat diferă, ca și la stratul fix, de curgerea unui singur fluid prin aceea că ambele fluide ocupă fracțiuni din volumul liber al stratului granular. Datorită prezenței lichidului în strat, porozitatea lui este mai mică iar greutatea mai mare, ceea ce duce la creșterea căderii de presiune. De aceea, spre deosebire de fluidizarea bifazică gaz—solid sau lichid—solid unde căderea de presiune rămîne practic constantă și egală cu greutatea stratului de particule, la fluidizarea trifazică cu fluxuri în echicurent sau contracurent căderea de presiune crește cu creșterea vitezei celor două fluxuri. Curbele tipice de fluidizare pentru acest ultim sistem sînt date în figura 2.

Întrucît fluidizarea trifazică reprezintă o problemă relativ recentă, studiile referitoare la rezistența hidrodinamică a aparatelor cu strat fluidizat trifazic nu sînt numeroase [3, 6, 12, 11, 13, 34] dar încercările efectuate pe baza unor modele de reprezentare ale acestui strat coroborate cu date experimentale obținute la fluidizarea sferelor de diferite dimensiuni și densități au condus la unele relații care permit în anumite cazuri calculul căderii de presiune. În cele ce urmează se va face o prezentare mai detaliată a relațiilor și datelor privind căderea de presiune în stratul fluidizat trifazic.

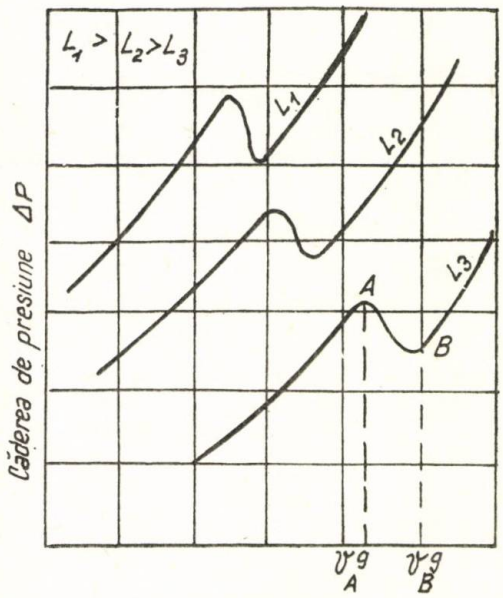


Fig. 2. Curbe tipice de fluidizare pentru sistemul trifazic gaz—lichid—solid cu fluxuri în contracurent.

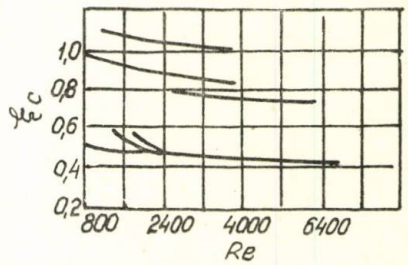


Fig. 3. Dependența coeficientului de rezistență ξ_c agrilei uscate de criterul Re.

În studiile din literatură [3, 12, 13, 35] se obișnuiește să se exprime pierderea de presiune (exprimată în N/m²) ΔP la fluidizarea trifazică cu fluxuri în contracurent (gaz ascendent, lichid descendent) în funcție de rezistența hidraulică a rețelei (grătar) stropite de lichid ΔP_{rs}, de greutatea stratului de umplutură uscată ΔP_{uu} și de greutatea lichidului reținut în stratul de umplutură ΔP_{lu}:

$$\Delta P = \Delta P_{rs} + \Delta P_{uu} + \Delta P_{lu} \qquad (3)$$

La rîndul ei, rezistența hidraulică a rețelei stropite cu lichid ΔP_{rs} se compune din rezistența hidraulică a rețelei uscate ΔP_{ru}, rezistența hidraulică a stratului de lichid de pe rețea ΔP_{lr} și rezistența hidraulică a forțelor tensioactive ΔP_σ:

$$\Delta P_{rs} = \Delta P_{ru} + \Delta P_{lr} + \Delta P_\sigma \qquad (4)$$

Calculul rezistenței rețelei uscate ΔP_{ru} se face cu relația lui Darcy-Weissbach:

$$\Delta P_{ru} = \xi_g \frac{v_g \rho_g}{2 S_0^2} \qquad (5)$$

unde: ξ_g este coeficient de rezistență a rețelei uscate;
v_g — viteza gazului raportată la secțiunea totală a aparatului, m/s;
ρ_g — densitatea gazului, kg/m³;
S_0 — secțiunea liberă a rețelei, m²/m².

Conform datelor din literatură [17], coeficientul de rezistență ξ_g depinde de numărul $Re = v_g d_e / S_0 \nu_g$ (unde d_e = diametrul echivalent al ochiurilor sitei, m), de grosimea rețelei, de coeficientul de rezistență la frecare a unei unități de adîncime a orificiului și de forma muchiei grilei la intrarea gazului. În cazul vitezelor de gaze caracteristice coloanelor cu umplutură sferică fluidizată, coeficientul de rezistență la frecare este neînsemnat și ca atare poate fi neglijat. Un studiu mai recent asupra dependenței coeficientului ξ_g de caracteristicile rețelei a fost făcut de Valdberg [35]. Conform acestuia, ξ_g depinde atît de numărul Reynolds (fig. 3) cît și de tipul sitei [32, 35].

Pentru calculul rezistenței stratului de lichid de pe rețea la trecerea curentului de gaz, ΔP_{lr} se recomandă tot relația lui Darcy-Weissbach completată cu un factor care ia în considerație fracția de rețea ocupată de lichid [12, 35]:

$$\Delta P_{lr} = \xi_l \frac{v_g^2 \rho_g}{2 S_0^2 (1 - \tau)^2} \qquad (6)$$

unde:

ξ_l este coeficientul de rezistenţă hidrodinamică a reţelei la trecerea gazului prin stratul de lichid de pe reţea;

$(1-\tau)$— fracţia din suprafaţa găurilor sitei ocupată de gaz, iar τ — fracţia ocupată de lichid.

După Molokanov [20] suma rezistenţelor ΔP_{ru}, ΔP_{lr} şi ΔP_σ se poate calcula cu relaţia (7), abaterile faţă de datele experimentale fiind de maximum 25%:

$$\Delta P_{ru} + \Delta P_{lr} + \Delta P_\sigma = (2\,\xi_g + 1)\,\frac{\rho_g\, v_g^2}{2\,S_0^2\,(1-\tau)^3} + \frac{2g\sigma}{a}\ ^* \qquad (7)$$

unde:

σ este tensiunea superficială la limita de separare a fazelor gaz-lichid, N/m;

a — lăţimea orificiilor:

Dacă se consideră că presiunea medie statică a lichidului de pe reţea nu depinde de prezenţa stratului de umplutură, calculul lui τ se face cu relaţia recomandată de Molokanov [20] şi Aerov [31]:

$$\tau = \frac{\left(\left[\frac{L'}{G'}\right]^2 \frac{\rho_g}{\rho_1}\,\frac{1}{\eta^2\,\xi_g}\right]^{1/3}}{1+\left[\left(\frac{L'}{G'}\right)^2 \frac{\rho_g}{\rho_l}\,\frac{1}{\eta^2\,\xi_g}\right]^{1/3}} \qquad (8)$$

unde:

L', G' reprezintă vitezele de masă ale lichidului, respectiv gazului, kg/m².h;

ρ_l — densitatea lichidului, kg/m³;

η — coeficient egal cu 0,62.

Ca rezultat al prelucrării unui număr mare de date experimentale, Valdberg [35] a obţinut o relaţie generală pentru raportul $\xi_l/(1-\tau)^2$:

$$\frac{\xi_1}{(1-\tau)^2} = 5{,}8\left(\frac{L'}{G'}\right)^{0,4}\left(\frac{\rho_g}{\rho_l}\right)^{0,2}, \qquad (9)$$

de unde:

$$\Delta P_{lr} = 5{,}8\,\frac{v_g^2\,\rho_g}{2\,S_0^2}\left(\frac{L'}{G'}\right)^{0,4}\left(\frac{\rho_g}{\rho_l}\right)^{0,2} \qquad (10)$$

După Bliaher [3], rezistenţa ΔP_{lr} se poate calcula cu relaţia lui Kasatkin:

$$\Delta P_{lr} = \xi_p\, v_g^{1,75}\, L^{0,5} \qquad (11)$$

unde:

ξ_p reprezintă un coeficient dependent de caracteristicile geometrice ale sitei;

L — densitatea de stropire, m³/m²·h.

Rezistenţa stratului de umplutură uscată ΔP_{uu} în fluidizarea trifazică se determină la fel ca şi în cazul fluidizării bifazice.

În ceea ce priveşte rezistenţa dată de lichidul reţinut în stratul de umplutură ΔP_{lu}, analiza datelor experimentale efectuată de Ghelperin şi colaboratorii [12] au arătat că reţinerea de lichid în strat Q_s raportată la secţiunea coloanei A_c depinde de densitatea de stropire L, înălţimea statică a umpluturii H_0 şi diametrul sferei D_p:

$$\frac{Q_s}{A_c} = 2{,}3\cdot 10^{-3}\, L^{0,5}\, H_0^{0,75}\, D_p^{-0,6} \qquad (12)$$

de unde:

$$\Delta P_{lu} = 2{,}3\cdot 10^{-3}\, L^{0,5}\, H_0^{0,75}\, D_p^{-0,6}\, g\,\rho_l \qquad (13)$$

Cercetări ulterioare [66] au arătat că ΔP_{lu} depinde şi de densitatea gazului:

$$\Delta P_{lu} = 2{,}52\cdot 10^{-3}\, g^{0,5}\, L^{0,5}\, H_0^{0,75}\, D_p^{-0,6}\, \rho_l\, \rho_v^{-0,5} \qquad (14)$$

După datele lui Bliaher [3] cantitatea de lichid reţinut în strat în timpul fluidizării este însă direct proporţională cu densitatea de stropire L şi înălţimea statică a stratului H_0:

$$\Delta P_{lu} = \xi_H\, L\, H_0, \qquad (15)$$

unde ξ_H reprezintă un coeficient dependent de caracteristicile grătarului şi ale umpluturii. Aceasta este în discordanţă cu ecuaţiile (13) şi (14) unde L intervine la puterea 0,5 iar H_0 la puterea 0,75.

Din datele lui Ghelperin şi colaboratorii [12] reiese de asemenea că, la fluidizarea sferelor, reţinerea de lichid în strat atinge o valoare maximă în punctul de început al fluidizării totale şi nu se schimbă cu creşterea în continuare a vitezei gazului dacă densitatea de stropire rămîne aceeaşi. Autorii motivează această observaţie prin paralelismul ce există între curba de fluidizare a stratului de sfere şi curba dependenţei rezistenţei grătarului (reţelei) stropit de viteza gazului (fig. 4). Există totuşi o oarecare creştere a rezistenţei stratului cu creşterea vitezei gazului dar aceasta se datoreşte creşterii cantităţii de lichid de deasupra grilei şi a rezistenţei grilei. Aceeaşi concluzie se desprinde şi din lucrarea lui Bliaher [3]. Analiza propriilor date experimentale cît şi a altor date referitoare la rezistenţa hidraulică a stratului fluidizat trifazic [12] a arătat că pe un domeniu larg de viteză a gazului (de la 1 la 5 m/s) suma rezistenţelor ΔP_{uu} şi ΔP_{lu} rămîne practic constantă indiferent de înălţimea statică a umpluturii.

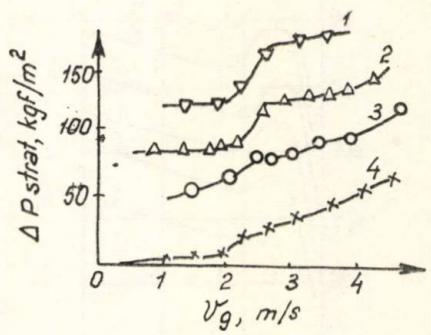


Fig. 4. Curbe de fluidizare a sferelor cu diametrul de 15,7 mm şi la densităţi de stropire $L = 40$ m³/m².g; secţiunea liberă a grătarului $S_0 = 34{,}9\%$: *1*—$H_0 = 260$ mm; *2*—$H_0 = 170$ mm; *3*—$H_0 = 90$ mm; 4 — rezistenţa grilei stropite.

* În toate lucrările ΔP_σ se ia egal cu $4g\sigma/d_e$ (d_e = diametrul echivalent al orificiilor) sau cu $2\,g\sigma/a$.

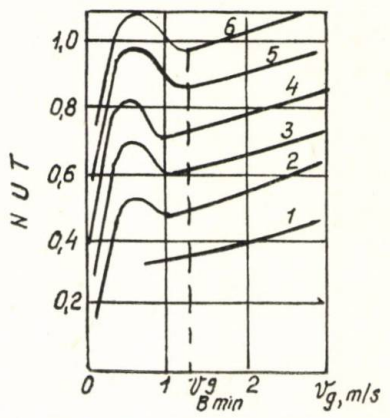


Fig. 5. Variația NUT cu viteza gazului și înălțimea stratului fix:
1 — $H_0 = 0$; *2* — $H_0 = 30$ mm; *3* — $H_0 = 50$ mm; *4* — $H_0 = 70$ mm; *5* — $H_0 = 90$ mm; *6* — $H_0 = 110$ mm.

Într-o lucrare mai recentă [30] referitoare la fluidizarea trifazică cu fluxuri în contracurent (aer și apă) a mai multor tipuri de inele din material plastic (polietilenă și policlorură de vinil), de tipul inelelor Raschig, s-au stabilit două relații de calcul al căderii de presiune ΔP_{lu} în funcție de parametrii: v_g, v_l, H_0, D_p și $v^g_{A\,min}$, direct sau prin numerele adimensionale Eu, Rel, Fr și trei simplexuri:

$$\Delta P_{lu} = 2{,}88 \cdot 10^5 \, v_g^{0,675} \cdot v_l^{2,33} \cdot H_0^{1,92} \cdot D_p^{-1,09} \left(v^g_{A\,min}\right)^{-0,032} \quad (16)$$

respectiv:

$$\text{Eu} = 5{,}79 \cdot 10^{-3} \, \text{Re}_1^{0,883} \cdot \text{Fr}^{0,156} \left(\frac{v_g}{v_l}\right)^{0,673} \left(\frac{H_0}{D_p}\right)^{1,895} \left(\frac{v^g_{A\,min}}{v_l}\right)^{0,151} \quad (17)$$

unde:

v_g, v_l reprezintă viteza gazului, respectiv a lichidului în secțiunea liberă a tubului, m/s;

D_p, H_0 — diametrul exterior al inelului respectiv înălțimea stratului fix, m;

$v^g_{A\,min}$ — viteza minimă de fluidizare a gazului în sistem trifazic, m/s;

Eu — numărul Euler referitor la faza lichidă $= \dfrac{\Delta P_{lu}}{v_l^2 \, \rho_l}$;

Re_l — numărul Re referitor la faza lichidă $= \dfrac{D_p \cdot v_l}{\upsilon_l}$;

Fr — numărul Froud referitor la faza lichidă $= \dfrac{D_p \cdot g}{v_l^2}$.

Spre deosebire de celelalte relații din literatură [3, 12] unde viteza gazului nu intervine în calculul căderii de presiune ΔP_{lu}, în ecuațiile (16) și (17) aceasta intervine la puterea 0,675. Este adevărat însă că panta de variație a mărimii ΔP_{lu} cu viteza gazului depinde foarte mult de viteza lichidului v_l (debitul de stropire L) și anume, crește cu creșterea acesteia. Căderea de presiune ΔP_{lu} crește de asemenea rapid cu viteza lichidului și cu înălțimea stratului fix și scade cu diametrul inelului; viteza minimă de fluidizare $v^g_{A\,min}$ nu influențează practic această valoare.

2. Viteza minimă de fluidizare

Spre deosebire de fluidizarea bifazică (lichid — solid sau gaz — solid) unde se dispune de numeroase date și relații de calcul al vitezei minime de fluidizare pentru toate regimurile de curgere și pentru particule de diferite forme și dimensiuni, la fluidizarea trifazică asemenea date și relații sînt mult mai puțin numeroase, au un caracter particular și se referă în special la particule sferice cu excepția lucrării [30] care se referă la inele din material plastic. De asemenea, ele nu sînt delimitate pe domenii de curgere în funcție de valoarea criteriilor Re sau Ar. În ceea ce privește punctul de începere a fluidizării datele experimentale privind dependența căderii de presiune în strat și a numărului de unități de transfer de viteza gazului precum și observațiile vizuale au arătat că la trecerea de la strat fix la strat fluidizat există o zonă intermediară de fluidizare (zona *A*—*B** din figurile 2 și 5) unde are loc, ca și la fluidizarea bifazică, o scădere a căderii de presiune și a numărului de unități de transfer cu creșterea vitezei gazului. În baza acestor observații Ghelperin [12, 13, 14] împarte procesul de fluidizare în trei părți: începutul fluidizării (punctul *A*), domeniul fluidizării intermediare cuprins între punctele *A* și *B* și domeniul fluidizării totale (complete) corespunzător vitezelor $v_g > v_B$.

Experiențele efectuate de Ghelperin și colaboratorii [12] au arătat că la fluidizarea în sistem trifazic, viteza gazului în punctul de trecere spre regimul fluidizării totale cu fluxuri în contracurent depinde de raportul L/G, de diametrul sferei D_p, de secțiunea liberă a grilelor S_0 și practic nu depinde de lățimea orificiului grilei și de greutatea specifică a umpluturii. Analiza datelor experimentale a arătat că interdependența dintre parametrii indicați poate fi descrisă cu bune rezultate (abateri maxime față de valorile experimentale de circa 12%), printr-o ecuație asemănătoare cu ecuația lui Bain și Haugen [1] pentru coloanele cu umplutură:

$$\frac{\left(v^g_{B\,min}\right)^2}{g \, D_p} = A \, S_0^{1,54} \exp\left[-12{,}6 \left(\frac{L}{G}\right)^{0,25}\right] \quad (18)$$

unde A reprezintă un coeficient egal cu $4{,}6 \cdot 10^3$ pentru rețele cu lățimea orificiului de 3—6 mm și $2{,}8 \cdot 10^3$ pentru rețele cu lățimea de 2 mm.

Ecuația a fost încercată cu bune rezultate (abatere maximă față de valorile experimentale 16%) și la fracționarea amestecurilor binare.

Analiza datelor experimentale rezultate la fracționarea altor amestecuri binare a arătat că viteza corespunzătoare începutului creșterii eficacității umplu-

* Punctul *B* reprezintă punctul de unde începe creșterea căderii de presiune și a numărului de unități de transfer cu viteza gazului; la fluidizarea trifazică, ca și la cea bifazică, nu există o concordanță deplină între punctele *A* și *B* de pe curba de variație a căderii de presiune și a numărului de unități de transfer.

turii (fig. 5) poate fi exprimată printr-o ecuație mai simplă [13]:

$$v^g_{B\,min} = 0{,}03\ S_0^{0,5} \left(\frac{L}{G}\right)^{-0,7} \tag{19}$$

a cărei abatere maximă față de valorile experimentale nu depășește 10%.

Date interesante au fost publicate și de Bliaher [3] pe baza experiențelor efectuate pe coloane cu diametrul de 350 mm și grilă cu $S_0 = 41\%$. După el, viteza minimă de fluidizare a gazului corespunzătoare punctului A de pe curba de variație a căderii de presiune (fig. 2) depinde de proprietățile umpluturii și de densitatea de stropire L. De exemplu pentru umplutura cu $\rho_p = 180$ kg/m³:

$$v^g_{A\,min} = v^0_{min} - \frac{v^0_{min} L^{0,9}}{37{,}5 + L^{0,9}} \tag{20}$$

unde v^0_{min} reprezintă viteza minimă de fluidizare a gazului pentru sistemul bifazic gaz—solid calculată cu una din relațiile prezentate în literatură.

Pentru inelele din material plastic, viteza minimă de fluidizare poate fi calculată cu destulă precizie, cu relațiile empirice [30]:

— pentru domeniul $0 \leqslant \dfrac{v^0_{min} - v^g_{A\,min}}{v^0_{min}} \leqslant 0{,}7$

$$\mathrm{Re}_{g\,min} = \frac{\mathrm{Re}^0_{g\,min} - 10{,}4\ \mathrm{Re}_l^{0,83}}{1 + 2{,}00\ \dfrac{\mathrm{Re}_l^{0,83}}{\mathrm{Re}^0_{g\,min}}}; \tag{21}$$

— pentru domeniul $0{,}7 \leqslant \dfrac{v^0_{min} - v^g_{A\,min}}{v^0_{min}} \leqslant 1$,

$$\mathrm{Re}_{g\,min} = \frac{\mathrm{Re}^0_{g\,min} - 8{,}8\ \mathrm{Re}_l^{0,83}}{1 + 6{,}66\ \dfrac{\mathrm{Re}_l^{0,83}}{\mathrm{Re}^0_{g\,min}}} \tag{22}$$

unde $\mathrm{Re}_{g\,min}$ și $\mathrm{Re}^0_{g\,min}$ reprezintă numerele Reynolds pentru faza gazoasă în fluidizarea trifazică respectiv în fluidizarea bifazică gaz—solid cînd $L = 0$.

Tot pentru calculul vitezei minime autorul [30] recomandă și o altă metodă bazată pe relația lui Reilin [2] pentru fluidizarea bifazică gaz—solid:

$$\mathrm{Re}_{g\,min} = 0{,}046\ A_r^{0,587} \tag{23}$$

cu condiția ca în locul densității fluidului ρ_f care intervine în numerele Re_{min} și Ar să se introducă o densitate medie a pseudoamestecului gaz—lichid, ρ_{mf} calculaltă cu relația:

$$\rho'_{mf} = \rho_f + 0{,}195 \left(\frac{L'}{G'}\right)^{1,195} \tag{24}$$

iar în locul viscozității fluidului ν_f, o viscozitate medie a aceluiași pseudoamestec gaz — lichid calculată prin aditivitate volumică.

3. Viteza de fluidizare și porozitatea stratului fluidizat

Pentru stratul fluidizat trifazic gradul de expansie al acestuia (porozitatea ε) depinde atît de viteza gazului cît și de cea a lichidului.

Cu creșterea vitezei gazului, în strat are loc o contopire a curenților de gaz cu formare de bule mari care conduc la canalizări, pistonări și vîrtejuri a căror intensitate depinde de mărimile L/G, D_T/D_p, H_0 etc. Astfel, curentul de gaz reprezintă sursa tuturor neomogenităților din strat; cu cît fluxul de gaz este într-o proporție mai mare cu atît gradul de neomogenitate crește.

La elaborarea teoriei privind viteza de fluidizare în sistem trifazic sau a relațiilor teoretice sau empirice de calcul s-a ținut seama în primul rînd de tipul fluidizării: cu fluxuri gaz — lichid în cocurent sau în contracurent.

Pentru primul caz literatura indică lucrările lui Turner [33] Ostergaard [23, 24], Stewart-Davidson [29], Efremov [10], Dankshinamurty [37] etc.

În unanimitate aceste studii confirmă faptul că adăugarea unei mici cantități de gaz într-un strat fluidizat cu lichid conduce la micșorarea nivelului stratului deci a porozității lui (fig. 6).

Pentru stratul fluidizat trifazic cu fluxuri în contracurent se dispune de și mai puține date și relații privitoare la dependența gradului de expansie a stratului cu viteza celor două fluxuri. Ca exemple nu se pot cita decît lucrările lui Ghelperin [12], Bliaher [3] și Strătulă [30].

Prima lucrare recomandă pentru calculul înălțimii stratului fluidizat trifazic relația:

$$H = \frac{(1 - \varepsilon_0) H_0 + \dfrac{Q}{A_c}}{1 - \varphi} \tag{25}$$

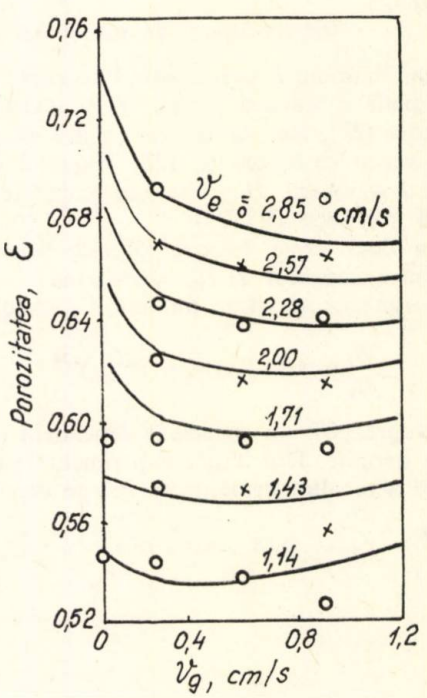


Fig. 6. Variația porozității stratului fluidizat trifazic cu fluxuri în cocurent, cu vitezele gazului și lichidului.

unde:

ε_0 este porozitatea stratului fix uscat;
Q — volumul de lichid din coloană (m^3) care se compune din Q_s și Q_r ($Q = Q_s + Q_r$);
Q_s — volumul de lichid reținut de strat care se calculează cu ecuația (12) sau (14);
Q_r — volumul de lichid reținut de rețea care se calculează din ecuațiile (6), (10) sau (11) unde ΔP_{lr} se înlocuiește cu raportul $Q_r \rho_l g/A_c$;
φ — conținutul de gaz al stratului fluidizat trifazic pentru care autorii recomandă ecuația:

$$\varphi = 0{,}93 \left(\frac{\mathrm{Re}^2}{\mathrm{Ar}} \right)^{0{,}2} \tag{26}$$

unde:

$$\mathrm{Re} = \frac{D_p v'_g}{g}$$

$$\mathrm{Ar} = \frac{D_p^3 (\rho_p - \rho_g) g}{\nu_g^2 \rho_g}$$

D_p — diametrul sferei din material plastic, m;
v'_g — viteza efectivă a gazului prin strat, în m/s, pentru care autorii recomandă relația:

$$v'_g = \frac{v_g}{1 - \dfrac{Q}{HA_c}} \tag{27}$$

unde:

v_g este viteza gazului raportată la întreaga secțiune a coloanei, m/s;

$1 - \dfrac{Q}{HA_c}$ = fracția de volum neocupată de lichid (deci ocupată de gaz și particule).

Calculul înălțimii H se face prin încercări succesive; se presupune o valoare pentru H, se calculează v'_g din ecuația (27), Re, Ar și apoi φ din ecuația (26) care se introduce în ecuația (25). Calculul se repetă pînă cînd valoarea H presupusă coincide cu cea calculată din ecuația (25).

În cea de-a doua lucrare [3] este prezentată o relație între raportul H/H_0, densitatea de stropire L, viteza gazului și viteza minimă a gazului:

$$\frac{H}{H_0} = 1{,}17 + A \left(v_g - v^g_{A\,min} \right)^{1{,}25} \tag{28}$$

unde A reprezintă un coeficient dependent de densitatea de stropire. Din datele experimentale efectuate de autori a rezultat următoarea relație empirică:

$$\frac{H}{H_0} = 1{,}17 + (0{,}65 + 0{,}053\ L^{0{,}75}) \left(v_g - v^g_{A\,min} \right) \tag{29}$$

În cazul fluidizării inelelor din material plastic, pentru calculul variației porozității stratului fluidizat trifazic cu vitezele celor două fluxuri în contracurent se recomandă relația [30]:

$$\mathrm{Re}_g = 0{,}31 \left(\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \right)^{0{,}519} A_r^{0{,}559}\ \varphi_j^{-0{,}33}, \tag{30}$$

unde φ_j reprezintă factorul de formă a lui Javoronkov [18]. Se menționează că la folosirea acestei relații, pentru calculul numerelor Re_g și Ar, în locul densității fluidului ρ_f se introduce densitatea medie ρ_{mf} a pseudoamestecului gaz—lichid rezultată din ecuația (24) iar în locul viscozității ν_f, viscozitatea medie a aceluiași pseudoamestec, calculată prin aditivitate volumică.

Bibliografie

1 Bain, W. A., Hougen, O. A., Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., **40**, nr. 1, 29, 1944, cit. 12.
2. Beilin, M. I., Him. i. tehnol. topliv i masel, nr. **4**, 1961 p. 19.
3. Bliaher, N. G., Jivaikin, L. Ia. și Jurovskaia, N. A., Him. i neft. mașinostr., nr. **2**, 1967, p. 18.
4. Obervenk, M. C., Feigelman, S., Wolk, R., Byrd, C. R. și Hellwig, L. R., Oil Gas, Journal, **61**, nr. 41, 1963, p. 227.
5. Dakshinamurty, G., Subrahmanyam, V. și Nagesvara, Rao, J., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **10**, nr. 3, 1971, p. 322.
6. Douglas, H. R., Snider, J. W. A. și Tomlinson, G. H., Chem. Eng. Progr., 59, nr. 12, 1963.
7. Douglas, W. J. H., Chem. Eng. Progr. **60**, nr. 7, 1964.
8. Van Driesen, R. P., Stewart, N. C., Oil Gas J., **62**, nr. 20 1964, p. 100.
9. Efremov, G. I. și Vahruşev, I. A., Him. i tehnol. topliv i masel, nr. **4**, 1969, p. 34.
10. Efremov, G. I. și Vahruşev, I. A., Him. i tehnol. topliv i masel, nr. **8**, 1969, p. 4.
11. Ermakova, A., Ziganşin, G. K., și Slinko, M. G., Teor. Osnovî Him. Tehnol., Tom IV, **2**, 1970, p. 95.
12. Ghelperin, N. I., Savcenko, V. I. și Grişko, V. Z., Teor, Osnovî Him. Tehnol., Tom II, nr. **1**, 1968, p. 76, Him. i. neft. maşinostr. nr. **1**, 1966, p. 22.
13. Ghelperin, N. I., Grişko, V. Z. și Zaharov, M. K., Him. i. neft. mașinostr., nr. **9**, 1968, p. 16.
14. Ghelperin, N. I., Grişko, V. Z. și Pinhasik, E. V., Himp .prom., nr. **1**, 1971, p. 65.
15. Goroşko, V. D., Rozenbaum, R. B., și Todes, O. M., Izvestia vuzov, Neft. i gaz, **1**, nr. 1., 1958, p. 125.
16. Hellwig, L. R., von Driesen, R. P., Schuman, S. C. și Slyngstad, C. E., Oil Gas J., 60, 21, 1962, p. 119.
17. Idelcik, J. E., Him. prom. 3, 1960, p. 247
18. Javoronkov, N. M., Aerov, M. E. și Ummik, N. H., Him. prom., nr. **3**, 1949, p. **4**.
19. Leva, M., Fluidization, McGraw-Hill Book Company Inc., New York, 1959.
20. Malokanov, I. K., Him. Prom., **4**, 1962, p. 291.
21. Manşilin, V. V., Vail, I. K., Manakov, N. H., Vasilenko, V. P. și Heifeț, A. E., Him. i tehnol. topliv i masel **7**, **1**, 1968.
22. Niklin, D. J., Chem. Eng. Sci., **17**, 1962, p. 693.
23. Ostergaard, K., Chem. Eng. Sci. **20**, **2**, 1965, p. 165.
24. Ostergaard, K., Theisen, P. I., Chem. Eng. Sci., **21**, **5**, 1966, p. 413.
25. Ostergaard, K., Dansk Kemi, **47**, **10**, 1966, cit. 11.
26. Richardson, J. F., Zaki, W. N., Trans. Inst. Chem. Eng. **32**, **35**, 1954.
27. Rigby, G. R. și Capes, C. E., The Canad Journal of Chem. Eng. **48**, **8**, 1970, p. 343.
28. Sherwood, T. K., Farkaş, E. J., Chem. Eng. Sci., **21**, 6/7 1966, p. 573.
29. Stewart, P. S. B. și Davidson, J. F., Chem. Eng. Sci, **19**, 1964, p. 319.
30. Strătulă, C., Transferul de masă în coloana de absorbție cu umplutură în strat fluidizat. Teză de doctorat, Institutul de Petrol și Gaze Ploiești, Facultatea de tehnologie, 1974.
31. Sum-Sik, L. E., Aerov, M. E. și Bîstrova, T. A., Him Prom. 7, 1962, p. 530.
32. Tarat, E. I. și Valdberg, A. I., J Prikladnoi hîmii, T. **41**, 9, 1968.
33. Vail, D. K., Manakov, N. H., Manşilin, V. V., Him, i tehnol. topliv i masel, **12**, **4**, 1967.
34. Valdberg, A. I. și Ghelperin, N. I. Him. i. neft. maşinostr. **4**, **12**, 1972.

RADU Z. TUDOSE
GHEORGHE CRISTIAN

Mecanismul uscării materialelor

III. Modelul de uscare cu migrare instantanee a umidității și două perioade de evaporare

D.C.542.47

A physical model is developed for materials drying with instantaneous humidity migration, which show one drying period with constant rate and one period with decreasing rate. On the basis of the physical model we obtained relations for calculating the time and the rate of liquid evaporation during the two process periods. The experimental results have been compared to the theoretical values.

În timpul uscării unui strat de granule, prin trecerea agentului de uscare peste suprafața materialului, se constată că viteza de uscare prezintă o perioadă constantă și una sau două perioade de uscare cu viteză descrescătoare sau numai viteză de uscare continuu descrescătoare.

În timpul perioadei constante, evaporarea umidității are loc la suprafața materialului scăldat de agentul de uscare. Mărimea vitezei de evaporare este comparabilă cu viteza de evaporare de pe suprafața liberă a lichidului. În tot timpul perioadei constante, suprafața materialului este alimentată cu umiditate din interior, datorită forțelor de capilaritate. Procesul de uscare este controlat de viteza de evaporare și de rezistența stratului-limită de la suprafața materialului.

În perioada cu viteză descrescătoare, suprafața de evaporare se deplasează în interiorul stratului, viteza de migrare a umidității fiind mai mică decît viteza de evaporare. În această perioadă, procesul de uscare este controlat de viteza de evaporare, rezistența la difuziune prin stratul de material și stratul-limită exterior.

În lucrări anterioare [1, 2] s-au prezentat modelul de uscare fără migrarea umidității și [3] modelul cu migrare instantanee a umidității și trei perioade de evaporare. În literatură sînt prezentate alte modelări ale procesului de uscare [4].

În această lucrare se prezintă un model de uscare cu migrare instantanee a umidității și două perioade de evaporare și se stabilesc relații pentru viteza și timpul de evaporare. Rezultatele experimentale se compară cu cele teoretice.

Modelul fizic

Pentru realizarea modelului fizic cu migrare instantanee a umidității și două perioade de evaporare s-a plecat de la un model fizic prezentat într-o lucrare anterioară [3]. Modelul fizic realizat (fig. 1) este format din două capilare cu diametre diferite ($d_1 < d_2$), legate între ele. Înălțimea capilarei mici s-a calculat astfel încît să fie egală sau mai mică decît diferența de nivel dintre ascensiunea lichidului în cele două capilare:

$$h = \frac{4\,\sigma \cos \varphi}{\rho\, g}\left[\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2}\right] \qquad (1)$$

Inițial, nivelul lichidului în ambele capilare a fost același. Cele două capilare au fost introduse în camera de uscare. Paralel cu capătul deschis al capilarei mici s-a trecut un curent de aer cu viteză și temperatură constante. Evaporarea lichidului a avut loc numai prin capătul capilarei cu diametru mai mic. Prin evaporare, datorită forței ascensionale, lichidul din capilara mare a migrat în capilara cu diametru mai mic, astfel că nivelul lichidului în capilara mare a început să scadă. Viteza de evaporare a rămas constantă în tot timpul procesului de migrare a umidității dintr-o capilară în alta și al menținerii nivelului constant în capilara mică. Sfîrșitul perioadei constante de evaporare a fost marcat de îndepărtarea completă a lichidului din capilara mare. După acest moment, suprafața de evaporare s-a deplasat în interiorul capilarei mici și viteza de evaporare a început să scadă. În această perioadă, viteza de eva-

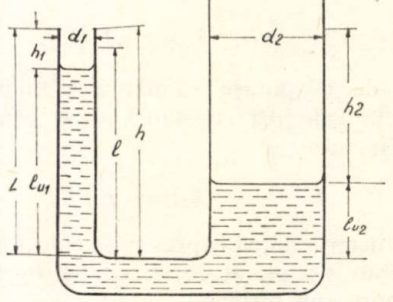


Fig. 1. Model fizic pentru migrarea instantanee a umidității și două perioade de evaporare.

porare a fost controlată de viteza de difuziune a vaporilor prin tubul capilar de deasupra meniscului. Rezistența stratului-limită a devenit neglijabilă.

Dacă se împarte ecuația (1) prin lungimea capilarei cu diametrul mai mic se obține un număr adimensional, N_σ, de forma:

$$N_\sigma = \frac{4\,\sigma \cos \varphi}{L\,\rho\,g\,d_2}\,(a-1) \qquad (2)$$

în care a reprezintă raportul dintre diametrele celor două capilare.

În cazul modelului fizic prezentat, N_σ are valoarea unu. Valorile lui N_σ sînt cuprinse între zero și unu. Pentru N_σ egal cu zero se obține o curbă de uscare cu viteză continuu descrescătoare. Pentru orice valoare a lui N_σ cuprinsă între zero și unu se obțin curbe cu o perioadă constantă și două perioade de scădere a vitezei de evaporare.

Viteza și timpul de evaporare

Pentru stabilirea ecuațiilor de calcul al vitezei și timpului de evaporare, s-a plecat de la modelul fizic prezentat în figura 1. Procesul de evaporare fiind diferit în cele două perioade, tratarea s-a făcut separat pentru perioada constantă și perioada cu viteză descrescătoare.

a. *Perioada de evaporare cu viteză constantă*

Viteza de evaporare rămîne constantă datorită migrării umidității din capilara mai mare în capilara cu diametrul mai mic. Migrarea lichidului este instantanee și va avea loc pînă cînd nivelul lichidului în capilara cu diametrul mai mare va scădea la zero.

Umiditatea în perioada constantă la un moment oarecare raportată la umiditatea totală $(S_1 + S_2)L\rho$ se calculează cu relația:

$$w_1 = \frac{1 + a^2\,\lambda_{u_2}}{1 + a^2} \qquad (3)$$

în care: $a = d_2/d_1$, iar $\lambda u_2 = lu_2/L$.

Umiditatea critică corespunde momentului cînd s-a evaporat tot lichidul conținut în capilara cu diametrul mai mare și marchează trecerea de la perioada constantă la perioada de scădere a vitezei de evaporare. Umiditatea critică se obține din relația (3) pentru $\lambda u_2 = 0$:

$$w_{cr} = 1/(1 + a^2) \qquad (4)$$

Viteza de evaporare rămîne tot timpul acestei perioade la valoarea constantă și se calculează cu relația [2]:

$$U = U_M = k_g(p_s - p_1)/RT \qquad (5)$$

Pentru determinarea expresiei de calcul al timpului de evaporare s-a plecat de la ecuația vitezei de evaporare scrisă sub forma:

$$U = U_M = -\frac{S_2}{S_1}\,\rho\,\frac{d\,lu_2}{d\tau} \qquad (6)$$

care integrată între limitele h și lu_2 și, respectiv, zero și τ_1 conduce la următoarea relație, scrisă sub formă adimensională:

$$\tau_1/\tau_0 = (1 - w_1)/w_{cr} \qquad (7)$$

în care: $\tau_0 = L\rho/U_M$.

Timpul total de evaporare cu viteză constantă se obține prin particularizarea ecuației (7) sau prin modificarea limitelor de integrare a ecuației (6):

$$\tau_{1t}/\tau_0 = (1 - w_{cr})/w_{cr} \qquad (8)$$

b. *Perioada de evaporare cu viteză descrescătoare*

Această perioadă începe în momentul cînd s-a evaporat tot lichidul din capilara mare, respectiv în momentul cînd suprafața de evaporare se deplasează în interiorul capilarei cu diametrul mai mic. Prin deplasarea suprafeței de evaporare în interiorul capilarei se introduce o rezistență datorită difuziunii vaporilor, ceea ce face ca viteza de evaporare să scadă. Scăderea este cu atît mai pronunțată cu cît nivelul lichidului se deplasează mai mult în interiorul capilarei. Perioada cu viteză descrescătoare are loc pînă cînd s-a evaporat tot lichidul din capilara cu diametrul mai mic.

Umiditatea în această perioadă, raportată la umiditatea inițială, se obține plecînd de la cantitatea de lichid conținut în capilara mică la un moment oarecare, $lu_1\,S_1\rho$, raportată la cantitatea inițială de lichid din ambele capilare dată de $(S_1 + S_2)L\rho$:

$$w_2 = \lambda_{u_1}/(1 + a^2) \qquad (9)$$

Ecuația vitezei de evaporare se obține din ecuația de difuziune a lui Fick scrisă sub forma:

$$\frac{d\,G}{S_1\,d\tau} = -D_v\,\frac{dp}{dl}\,\frac{1}{RT} \qquad (10)$$

în care se înlocuiește dp/dl cu valoarea rezultată din expresia distribuției presiunii parțiale a vaporilor în porțiunea de capilară din care s-a evaporat lichidul, stabilită într-o lucrare anterioară [2]. Rezultă pentru viteza adimensională de evaporare relația:

$$\frac{U}{U_M} = \frac{1}{1 + K_{Sh}\,(1 - \lambda_{u_1})} \qquad (11)$$

în care: $K_{Sh} = k_g L/D_v$ — este un număr adimensional, care a fost denumit comparatorul Sherwood [3] și $\lambda u_1 = lu_1/L$.

Folosind ecuațiile (4) și (9) se obține pentru viteza adimensională de evaporare o relație de forma:

$$\frac{U}{U_M} = \frac{1}{1 + K_{Sh}\,(1 - w_2/w_{cr})} \qquad (12)$$

Timpul curent de evaporare în perioada cu viteză descrescătoare se obține plecînd de la expresia vitezei de evaporare:

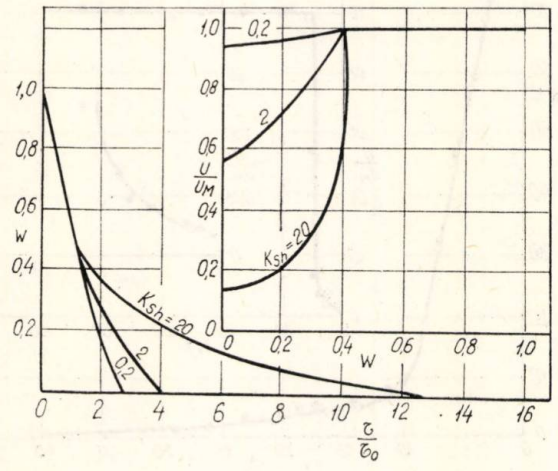
$$-\rho\,\frac{d\,lu_1}{d\tau} = \frac{U_M}{1 + K_{Sh}\,(1 - lu_1/L)} \qquad (13)$$

Prin separarea variabilelor și integrare se obține timpul adimensional de evaporare:

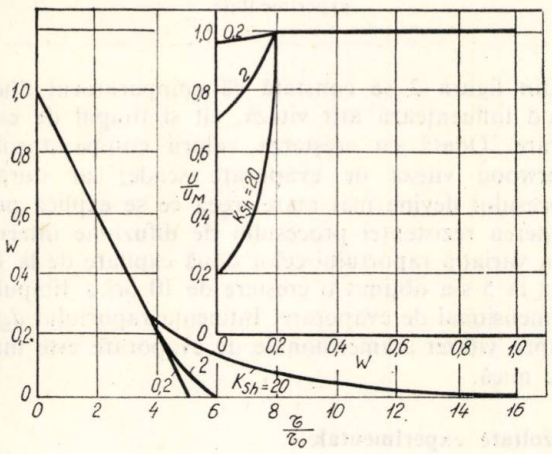
$$\frac{\tau_2}{\tau_0} = (1 - \lambda_{u_1})\left[1 + K_{Sh} - \frac{K_{Sh}}{2}\,(1 + \lambda_{u_1})\right] + \frac{\tau_{1t}}{\tau_0} \qquad (14)$$

Ecuația (14) poate fi scrisă în funcție de umiditatea curentă și umiditatea critică dacă se iau în considerare ecuațiile (8) și (9):

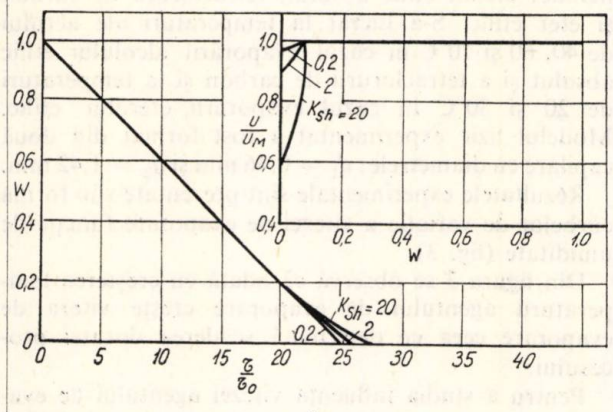
$$\frac{\tau_2}{\tau_0} = \frac{1}{w_{cr}} \left\{ (w_{cr} - w_2) \left[1 + \frac{K_{Sh}}{2} \left(1 + \frac{w_2}{w_{cr}} \right) \right] + (1 - w_{cr}) \right\} \quad (15)$$



a

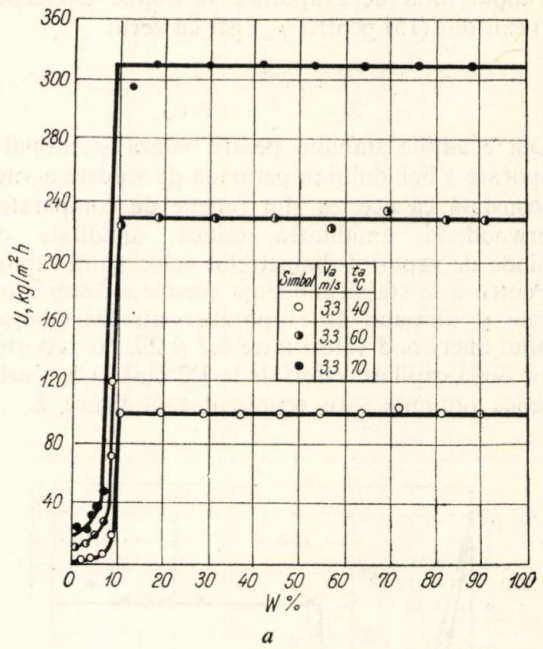


b

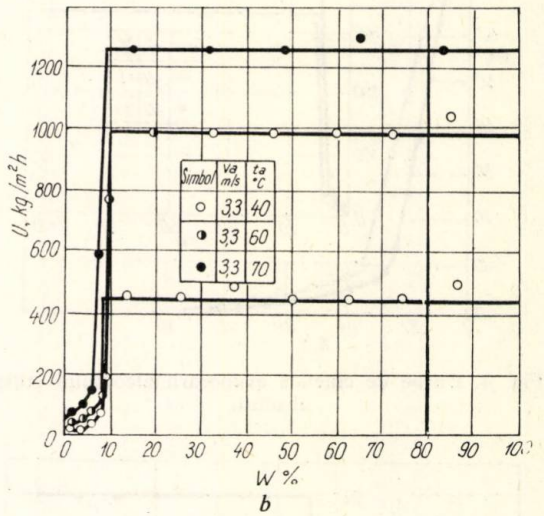


c

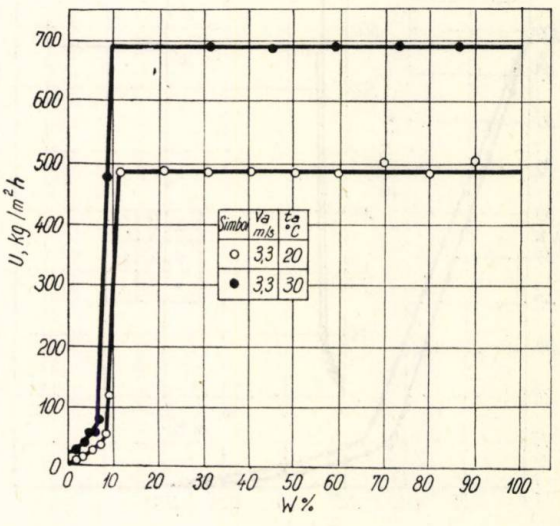
Fig. 2. Reprezentarea cineticii procesului de evaporare:
a) $a = 1{,}2$; b) $a = 2{,}0$; c) $a = 5{,}0$



a



b



c

Fig. 3. Variația vitezei de evaporare în funcție de umiditate:
a — alcool etilic absolut; *b* — tetraclorură de carbon; *c* — eter etilic.

Timpul total de evaporare se obţine din ecuaţia (13) sau din (15) pentru w_2 egal cu zero:

$$\frac{\tau_{at}}{\tau_0} = \frac{K_{Sh}}{2} + \frac{1}{w_{cr}} \qquad (16)$$

Din ecuaţiile stabilite pentru viteza şi timpul de evaporare a lichidului în perioada de scădere a vitezei se constată că acestea sînt funcţie de comparatorul Sherwood şi umiditatea critică, umiditate care depinde de raportul diametrelor celor două capilare.

Pentru a se stabili influenţa acestor mărimi asupra vitezei şi timpului de evaporare s-au dat comparatorului Sherwood valori între 0,2 şi 20, iar raportului celor două capilare valori de la 1,2 pînă la 5. Curbele cinetice obţinute s-au reprezentat în figura 2.

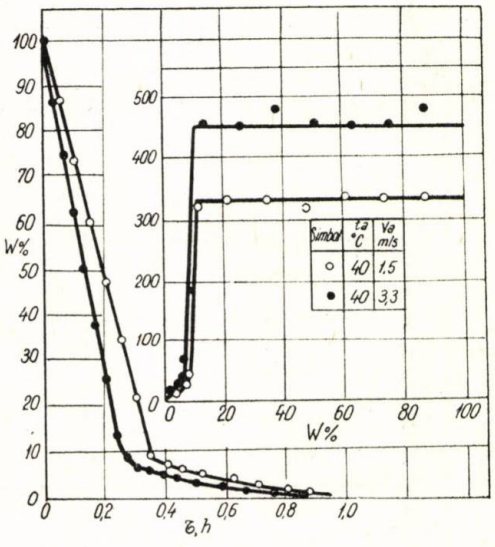


Fig. 4. Curbe de cinetica evaporării alcoolului etilic absolut.

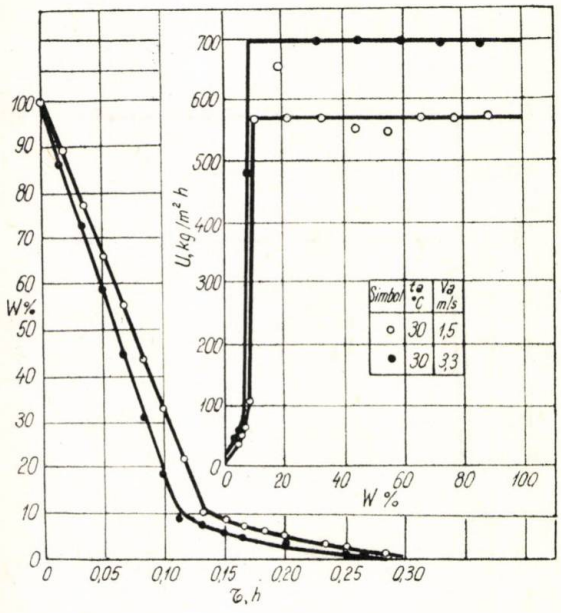


Fig. 5. Curbe de cinetica evaporării tetraclorurii de carbon.

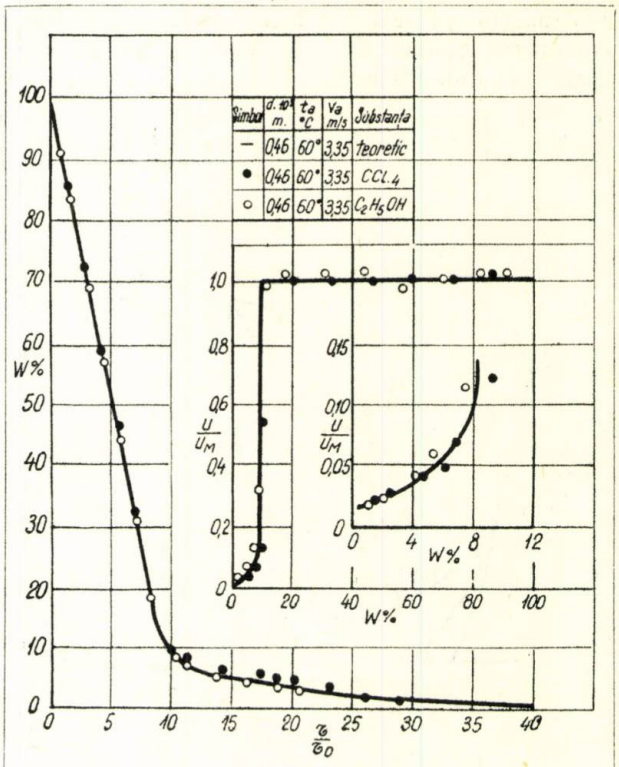


Fig. 6. Compararea rezultatelor teoretice cu datele experimentale

Din figura 2 se constată că comparatorul Sherwood influenţează atît viteza, cît şi timpul de evaporare. Odată cu creşterea valorii comparatorului Sherwood viteza de evaporare scade, iar durata procesului devine mai mare, ceea ce se explică prin creşterea rezistenţei procesului de difuziune internă. Prin variaţia raportului celor două capilare de la 1,2 pînă la 5 s-a obţinut o creştere de 10 ori a timpului adimensional de evaporare. Influenţa raportului d_2/d_1 asupra vitezei adimensionale de evaporare este mult mai mică.

Rezultate experimentale

Determinările experimentale s-au făcut cu trei lichide: alcool etilic absolut, tetraclorură de carbon şi eter etilic. S-a lucrat la temperaturi ale aerului de 40, 60 şi 70°C în cazul evaporării alcolului etilic absolut şi a tetraclorurii de carbon şi la temperaturi de 20 şi 30°C în cazul evaporării eterului etilic. Modelul fizic experimentat a fost format din două capilare cu diametrele: $d_1 = 0{,}46$ mm şi $d_2 = 1{,}42$ mm.

Rezultatele experimentale sînt prezentate sub forma curbelor de variaţie a vitezei de evaporare funcţie de umiditate (fig. 3).

Din figura 3 se observă că odată cu creşterea temperaturii agentului de evaporare creşte viteza de evaporare ceea ce determină scăderea duratei procesului.

Pentru a studia influenţa vitezei agentului de evaporare asupra curbelor de variaţie a umidităţii şi vitezei de evaporare s-a lucrat la două viteze ale aerului: 1,5 şi 3,3 m/s. Rezultatele obţinute sînt prezentate în figurile 4 şi 5.

Se observă că odată cu creşterea vitezei aerului creşte şi viteza de evaporare. Influenţa vitezei agentului termic este mare în perioada constantă a vitezei de evaporare, iar în perioada cu viteză descrescătoare devine neglijabilă.

Pentru compararea rezultatelor teoretice cu cele experimentale, în figura 6 s-a reprezentat variaţia umidităţii funcţie de timpul de evaporare şi variaţia vitezei de evaporare funcţie de umiditate. Curbele teoretice au fost calculate cu ecuaţiile stabilite pentru modelul fizic propus: ecuaţiile (5), (7), (8), (12), (15) şi (16). Cu linie continuă s-au trasat curbele teoretice, iar punctele reprezintă datele experimentale. Concordanţa între rezultatele experimentale obţinute cu două lichide diferite şi ecuaţiile teoretice este foarte bună.

Concluzii

S-a prezentat un model fizic pentru uscarea materialelor cu migrare instantanee a umidităţii, cu o perioadă constantă a vitezei de uscare şi o perioadă descrescătoare.

Pe baza modelului fizic propus s-au stabilit relaţii de calcul pentru viteza şi timpul de evaporare în cele două perioade ale procesului. Modelul fizic a fost experimentat cu trei lichide diferite. S-a studiat influenţa temperaturii şi a vitezei aerului asupra vitezei şi timpului de evaporare. Rezultatele experimentale s-au comparat cu cele teoretice obţinîndu-se o bună concordanţă.

Notaţii

a — raportul diametrelor capilarelor;
D_v — coeficientul efectiv de difuziune a vaporilor m^2/s;
d — diametrul capilarei, m;
G — cantitatea evaporată, kg;
g — acceleraţia gravitaţională, m/s^2;
h — înălţimea de ridicare a lichidului, m;
k_g — coeficientul de transfer de masă, m/h;
K_{Sh} — comparatorul Sherwood;
L — lungimea capilarei cu diametrul mai mic, m;
l — lungime curentă, m;
lu — înălţimea lichidului din capilară, m;
N_σ — număr adimensional, ecuaţia (2);
p — presiunea parţială a vaporilor, N/m^2;
p_1 — presiunea parţială a vaporilor de lichid în aer, N/m^2;
p_s — presiunea de saturaţie a vaporilor de lichid, N/m^2;
R — constanta gazelor, J/mol. grad;
S — secţiunea capilarei, m^2;
T — temperatura absolută, K;
U_M — viteza maximă de evaporare, kg/m^2h;
U — viteza de evaporare, kg/m^2h;
w — umiditatea, kg/kg;
w_{cr} — umiditatea critică, kg/kg;
ρ — densitatea lichidului, kg/m^3;
σ — tensiunea superficială a lichidului, N/m;
φ — unghiul de udare;
τ — timpul;
λ — grosimea relativă;
λ_u — înălţimea relativă a lichidului din capilară.

Indici

1 — capilare cu diametrul mai mic sau perioada constantă;
2 — capilara cu diametrul mai mare sau perioada de scădere a vitezei de evaporare;
t — total.

Bibliografie

1. Tudose, R. Z., Cristian, Gh. Rev. Chim., **25**, nr. 6, 1974, p. 456.
2. Tudose, R. Z., Cristian, Gh. Bul. Inst. politehnic Iaşi, **XX(XXIV)**, fasc. 3—4, 1974, p. 25.
3. Tudose, R. Z., Cristian, Gh. Bul. Inst. politehnic Iaşi, **XXII(XXVI)**, fasc. 1—2, 1976, p. 43.
4. Oliver, D. R., Clarke, D. L. Chem. Eng., **246**, 1971, p. 58.

* * *

brevet

PROCEDEU DE PURIFICARE A TRICLORBENZENULUI FOLOSIT ÎN SCHIMBĂTOARE DE CĂLDURĂ ŞI ÎN AMESTECURI DIELECTRICE NEINFLAMABILE

Brevet R.S.R. nr. 60454

Invenţia se referă la un procedeu de purificare a triclorbenzenului folosit ca lichid neinflamabil în schimbătoarele de căldură şi în amestecuri dielectrice lichide. Triclorbenzenul obţinut prin dehidroclorurarea termică sau alcalină a izomerilor inactivi ai hexaclorciclohexanului conţine după distilare 5—6% hexaclorciclohexan, care influenţează negativ constantele dielectrice ale produsului, pe de o parte, iar pe de alta produc corodări ale aparaturii metalice prin descompunere cu formare de acid clorhidric.

Procedeul, conform invenţiei, constă în aceea că purificarea triclorbenzenului se realizează prin simpla trecere a produsului impurificat printr-o coloană cu încărcătură de cărbune activ granulat, la o temperatură de 200—300°C, cu un debit de 6,66—13,2 kg triclorbenzen / h / kg cărbune activ.

Avantajele procedeului constau în:
— simplificarea operaţiei de purificare a triclorbenzenului;
— obţinerea triclorbenzenului lipsit complet de hexaclorciclohexan.

Dosar nr. 61739
Data înregistrării: 03.12.1969
Data publicării: 25.03.1976
Int. Cl.: C07C25/10 C07C17/38
Cl.: 120,2 / 01

Autori:
Maria Belsadky
Chim. Constantin Mihai Răducanu
Ing. Aurelia Florica Ştefănescu
Titular:
Institutul de cercetări chimice — Bucureşti

* * *

VSEVOLOD RADCENCO

Studiul ireversibilității proceselor de lucru din compresorul cu piston cu o treaptă. II

D.C.621.513

The aim of this paper is to give a rigorous theoretical substantiation in the light of the variation laws of the losses caused by the irreversibility of the working processes of an one-stage piston compressor on modifying the different constructive and functional parameters. It is demonstrated, among others, that the modification in the pressure increase ratio achieved by the compressor is accompanied by the variation in opposite directions of loss weights due to internal and respectively external irreversibility in the consumption of mechanical work of the compressor. The weight sum of the two categories of losses is minimum and the exergetic (isothermic) yield is maximum for the optimum value of this ratio.

Relațiile de calcul stabilite în cadrul analizei termodinamice, pe baza ireversibilității proceselor de lucru din compresorul cu piston cu o treaptă [1, 2] au stat la baza întocmirii unui program de studiu al compresorului tip ECR-350 fabricat de întreprinderea „Timpuri Noi". Acest compresor, prevăzut cu doi cilindri, funcționează la turația de 1 000 rot/min; dimensiunile fundamentale ale compresorului sînt $d = 65$ mm și $s = 60$ mm.

Programul de cercetări originale realizat cu ajutorul unui calculator electronic numeric are la bază, în calitate de parametru variabil, raportul de creștere a presiunii $H = 1{,}5$—10.

1. Influența raportului de presiuni H

Raportul de creștere a presiunii H exercită o influență importantă asupra performanțelor compresorului cu piston cu o treaptă de comprimare. Această influență a fost precizată în următoarele condiții: $T_0 = 288$ K, $p_0 = 1$ bar, $\sigma = 5\%$, $\psi_a = 8\%$, $\psi_r = 6\%$, $\theta_a = 1{,}05$, $\theta_r = 1{,}04$, $n_c = 1{,}35$, $n_d = 1{,}31$ și $\lambda_e = 0{,}98$. Rezultatele obținute, arătate în figura 1, constau în următoarele:

— la mărirea lui H, temperaturile în punctele caracteristice ale diagramei cresc: T_a și T_d într-un ritm mai lent, iar T_c și T_r mai rapid (fig. 1, a);

— mărirea presiunii de refulare a compresorului este însoțită de creșterea consumului de lucru mecanic specific l_c necesar comprimării; spre deosebire de pierderile π_{l_a} și π_{l_r}, ale căror valori nu depind de H, valorile pierderilor π_{q_c}, π_{q_r} și, mai ales, $\pi_{\Delta T}$ cresc o dată cu H (fig. 1, b);

— spre deosebire de ponderea pierderii $\bar{\pi}_{q_r}$, care este puțin influențată de H, ponderea pierderii $\bar{\pi}_q$ acuză o ușoară creștere o dată cu H; această ultimă constatare este o consecință a faptului că ritmul de creștere a valorii absolute a pierderii π_{q_c} depășește pe cel al lui l_c la mărirea lui H (fig. 1, c);

— creșterea rapidă a temperaturii de refulare a gazului la mărirea lui H este însoțită, după cum s-a arătat, de mărirea valorii pierderii $\pi_{\Delta T}$ determinate de existența diferenței de temperatură $T_r - T_a$; ca urmare, deoarece ritmul de creștere a lui l_c este inferior celui al lui $\pi_{\Delta T}$ rezultă că ponderea pierderii $\bar{\pi}_{\Delta T}$ se amplifică rapid la mărirea lui H (fig. 1, c);

— faptul că ponderea pierderilor interne $\bar{\pi}_i$ scade, iar cea a pierderilor externe $\bar{\pi}_e$ crește la mărirea lui H duce la concluzia că, pentru o anumită valoare a lui $H \approx 2$, suma ponderilor celor două categorii de pierderi devine minimă [3], iar randamentul exergetic al comprimării η_{E_c} atinge o valoare maximă (fig. 1, c);

— observînd faptul că randamentul mecanic al compresorului η_m crește [4] la mărirea presiunii de refulare p_r se constată că și randamentul exergetic efectiv al compresorului η_{E_c} prezintă o valoare maximă corespunzătoare lui $H_{opt} \approx 4$, curba de variație $\eta_{E_e} = f(H)$ fiind sensibil mai aplatizată în zona $H > 3$, decît curba $\eta_{E_e} = f(H)$ (fig. 1, c);

— coeficientul de debit λ și, implicit, debitul volumic redus la condiții normale $\dot{V}_N$ scad rapid, practic linear, la mărirea presiunii de refulare (fig. 1, d);

— deoarece ritmul de creștere a lucrului mecanic specific de comprimare este superior celui de scădere a debitului la mărirea lui H, se constată că puterea de comprimare P_c crește o dată cu H; aceeași observație este valabilă și pentru puterea efectivă de antrenare a compresorului (fig. 1, e).

După cum rezultă din figura 2, (a, b, c) anularea pierderilor de presiune în organele de distribuție ale compresorului ($\psi_a = \psi_r = 0$) și adiabatizarea proceselor de lucru ale acestuia ($\theta_a = \theta_r = 1$, $n_c = n_d = k$) este însoțită de eliminarea pierderilor π_{l_a}, π_{l_r}, π_{q_c} și π_{q_r}; singura pierdere care se manifestă în aceste condiții-limită este $\pi_{\Delta T}$. Creșterea continuă a ponderii pierderii $\bar{\pi}_{\Delta T}$ la mărirea lui H determină, evident,

Nota I a apărut în Rev. Chim. nr. **12**, 1976, p. 1017

scăderea continuă a randamentului η_{E_C}. Dispariția punctului de maximum al funcției $\eta_{E_C} = f(H)$ este o consecință directă a anulării pierderilor cauzate de ireversibilitatea internă a laminării în supapele compresorului, singurele pierderi a căror pondere scade la mărirea lui H.

Datorită valorilor reduse ale randamentului mecanic η_m la rapoarte H reduse, se constată că funcția $\eta_{E_e} = \eta_{E_C} \cdot \eta_m = f(H)$ prezintă o valoare maximă corespunzătoare unui H_{opt}. Rezultă, deci, că existența raportului optim de creștere a presiunii este o consecință a interferenței ponderilor pierderilor externe și a pierderilor mecanice, care variază în sensuri contrarii la modificarea lui H.

Desigur, menținerea pierderilor interne și reducerea pierderilor externe prin micșorarea exponentului politropic n_c al comprimării poate determina la un moment dat creșterea continuă a lui η_{E_C} cu H. Deoarece și η_m se mărește o dată cu H, rezultă că, în acest caz, randamentul efectiv crește continuu pe măsură ce H se amplifică.

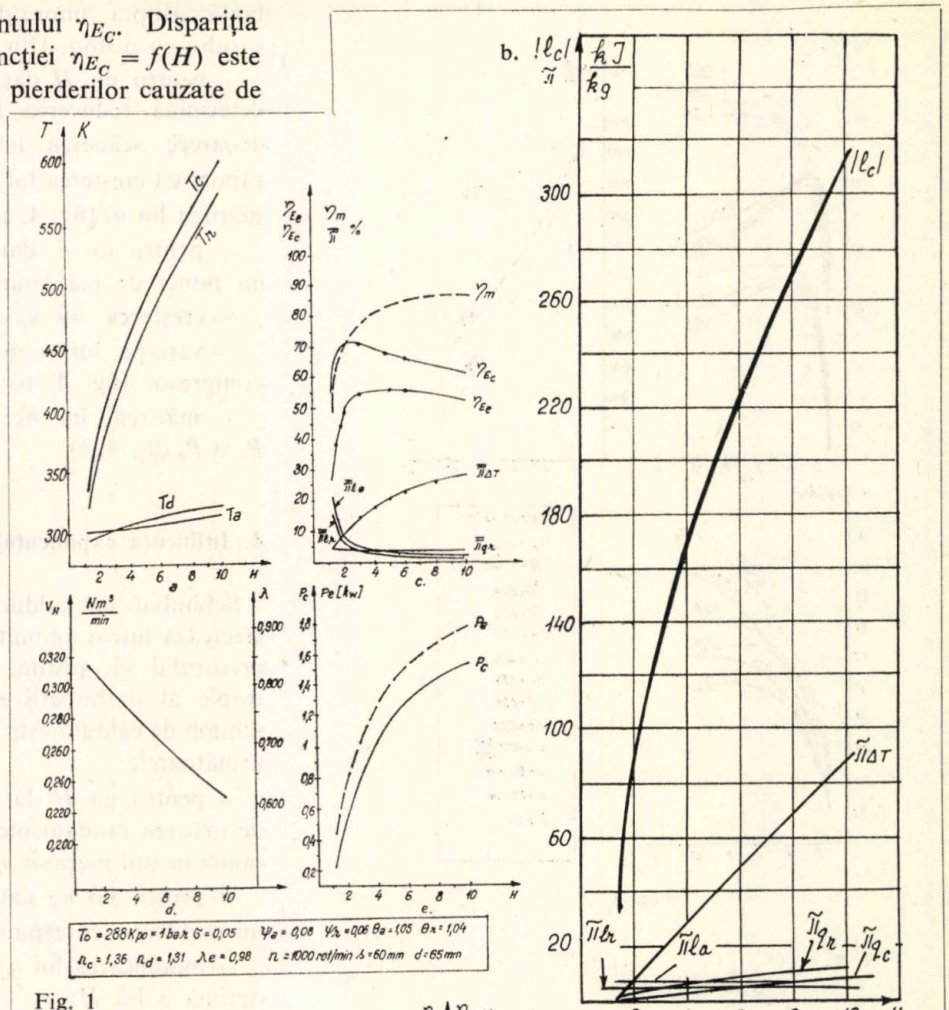


Fig. 1

2. Influența coeficientului spațiului mort σ

Spațiul mort al compresorului exercită o influență deosebită asupra caracteristicilor compresorului cu piston așa cum rezultă din figura 3. Se remarcă următoarele:

— pentru un H dat, mărirea lui $\sigma = 3—10\%$ este însoțită de reducerea randamentelor η_{E_C}, η_m și η_{E_e} (fig. 3, a);

— pentru un σ dat, curba $\eta_{E_e} = f(H)$ prezintă un punct de maximum corespunzător unui H_{opt};

— creșterea lui σ este însoțită de reducerea lui H_{opt};

— pentru un H dat, mărirea lui σ determină micșorarea debitului livrat de compresor (fig. 3, b);

— influența lui H asupra debitului este cu atît mai accentuată cu cît σ este mai mare;

— reducerea debitului la creșterea lui σ este însoțită de micșorarea puterii de comprimare și respectiv, efective (fig. 3, c);

— creșterea lui σ este însoțită de tendința de apariție a unor valori maxime ale lui η_m și ale puterii de comprimare P_c (fig. 3, a, c).

3. Influența exponentului politropic al comprimării n_c

Modificarea transferului de căldură în timpul comprimării, luată în considerare prin variația exponentului politropic n_c, exercită o influență impor-

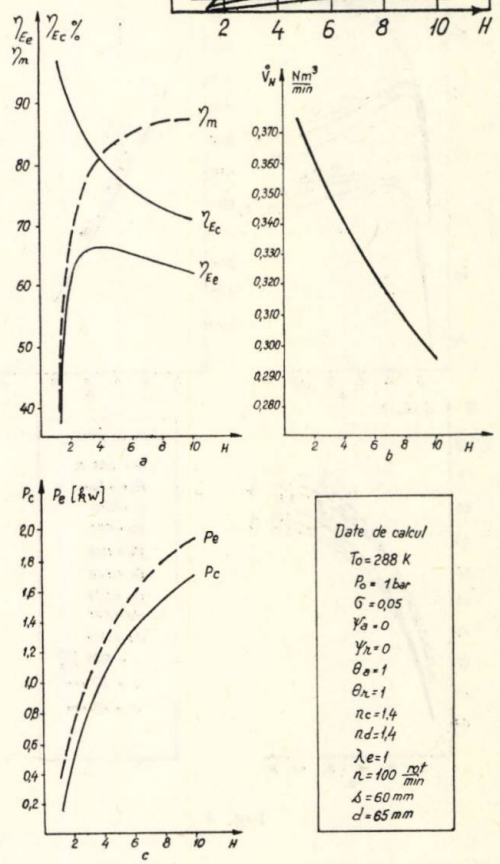


Fig. 2

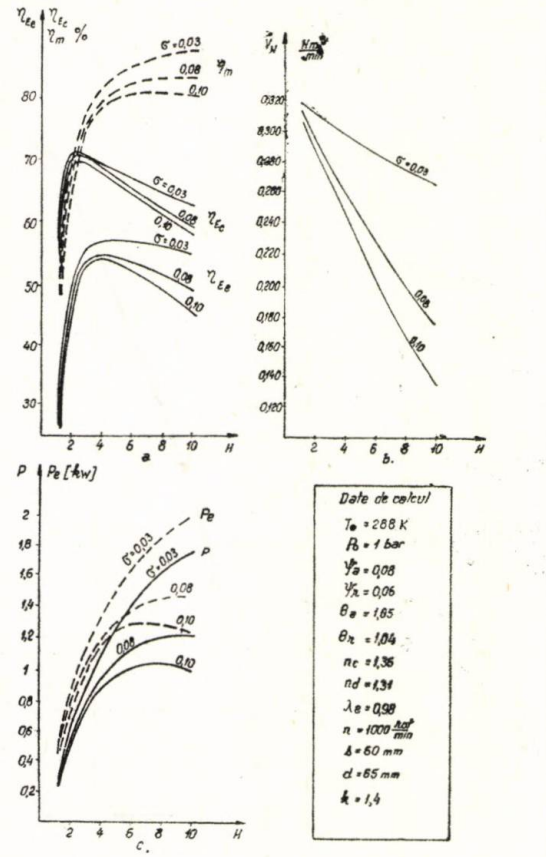


Fig. 3

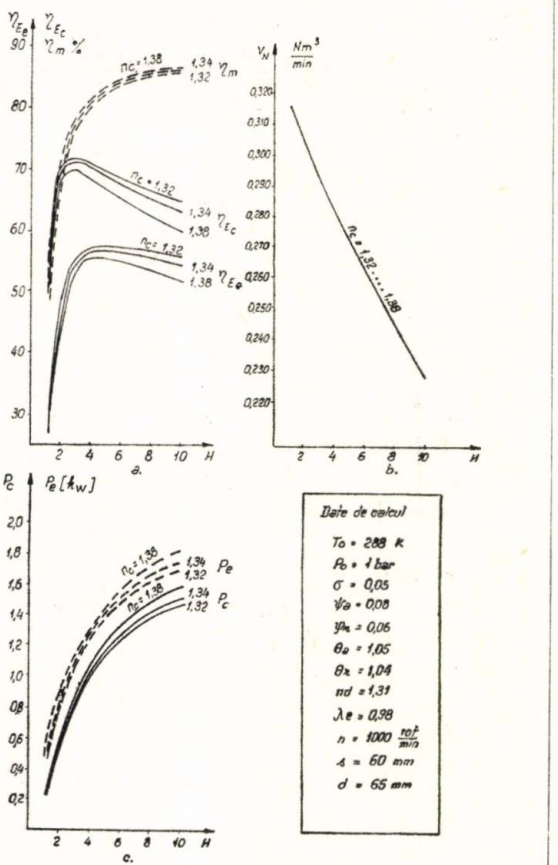


Fig. 4

tantă asupra unora dintre caracteristicile compresorului cu piston. Din figura 4 rezultă:

— pentru un H dat, mărirea lui n_c = 1,32—1,38 determină reducerea lui η_{IE_C} şi creşterea lui η_m; deoarece scăderea lui η_{IE_C} este predominantă în raport cu creşterea lui η_m se constată că η_{IE_e} scade la mărirea lui n_c (fig. 4, a);

— pentru un n_c dat, funcţia $\eta_{IE_e} = f(H)$ prezintă un punct de maximum corespunzător lui H_{opt};

— creşterea lui n_c duce la micşorarea lui H_{opt};

— variaţia lui n_c nu afectează debitul livrat de compresor (fig. 4, b);

— mărirea lui n_c determină creşterea puterilor P_c şi P_e (fig. 4, c).

4. Influenţa exponentului politropic al destinderii n_d.

Schimbul de căldură în procesul de destindere afectează într-o anumită măsură caracteristicile compresorului cu piston. Influenţa exponentului politropic al destinderii n_d care ţine seamă de acest schimb de căldură este arătată în figura 5. Se remarcă următoarele:

— pentru un H dat, creşterea lui n_d este însoţită de mărirea randamentelor η_{IE_C} şi η_{IE_e} fără să afecteze randamentul mecanic η_m (fig. 5, a);

— pentru un n_d dat, curba $\eta_{IE_e} = f(H)$ prezintă un maximum corespunzător unui H_{opt};

— modificarea lui n_d nu afectează practic valoarea optimă a lui H;

— mărirea lui n_d este însoţită de creşterea debitului, care se accentuează pe măsură ce H creşte (fig. 5, b);

— variaţia lui n_d nu afectează puterea P_c şi respectiv, P_e (fig. 5, c).

5. Influenţa coeficientului de scădere a presiunii în aspiraţie ψ_a

După cum rezultă din figura 6, coeficientul ψ_a de scădere relativă a presiunii în procesul de aspiraţie exercită o influenţă importantă asupra performanţelor compresorului cu piston:

— pentru un H dat, creşterea lui ψ_a = 4—10% este însoţită de scăderea randamentelor η_{IE_C}, η_m şi η_{IE_e} (fig. 6, a);

— pentru un ψ_a dat, curba $\eta_{IE_e} = f(H)$ prezintă un punct de maximum corespunzător lui H_{opt};

— mărirea lui ψ_a este însoţită de o creştere puţin importantă a raportului optim de presiuni;

— creşterea pierderilor de presiune în aspiraţie se traduce prin reducerea importantă a debitului care se accentuează pe măsură ce H creşte (fig. 6, b);

— mărirea lui ψ_a este însoţită, pentru $H > 4$, de reducerea puterilor P_c şi P_e (fig. 6, c).

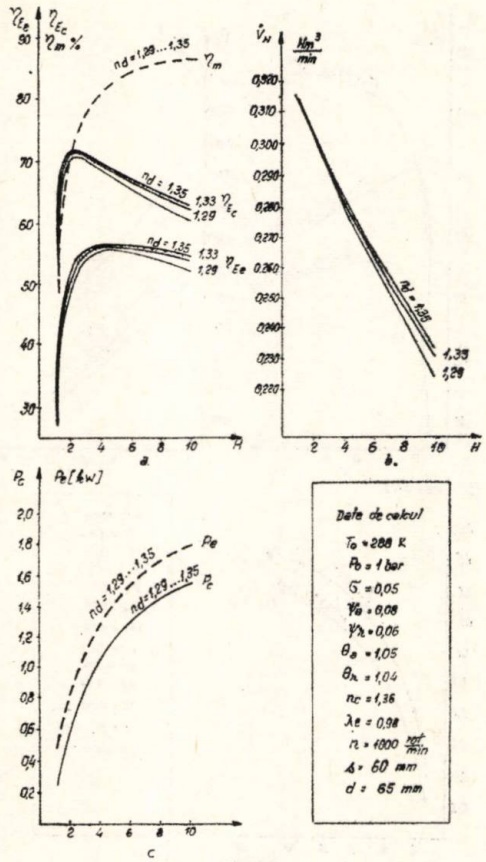


Fig. 5

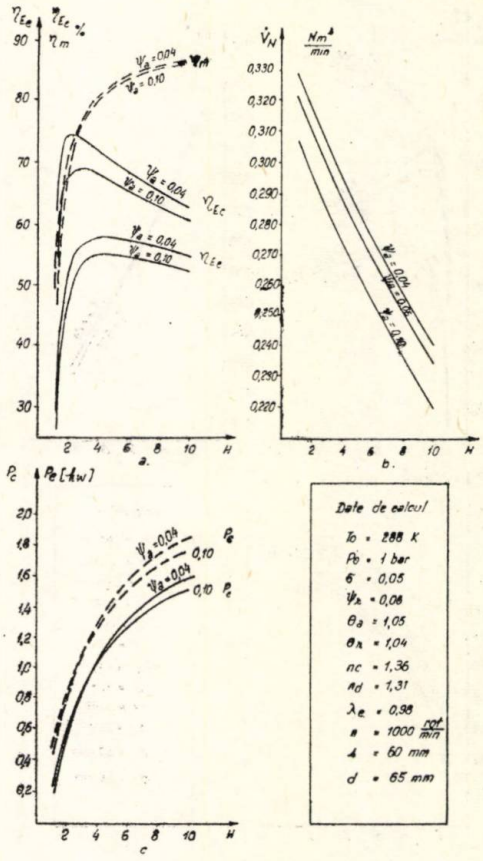


Fig. 6

6. Influența coeficientului de scădere a presiunii în refulare ψ_r

Mai puțin importantă decît ψ_a, influența pierderilor de presiune în procesul de refulare este precizată în figura 7:

— pentru un H dat, creșterea lui $\psi_r = 4$—8% duce la reducerea lui η_{E_C} și, interesant de remarcat, la mărirea lui η_m; deoarece micșorarea lui η_{E_c} este superioară creșterii lui η_m, rezultă că η_{E_c} scade la mărirea lui ψ_r (fig. 7, a);

— variația lui ψ_r nu afectează practic valoarea optimă a lui H;

— mărirea lui ψ_r afectează negativ, într-o mică măsură însă, debitul compresorului cu piston (fig. 7, b);

— puterile P_c și P_e acuză o anumită creștere o dată cu ψ_r (fig. 7, c).

7. Influența coeficientului datorită aportului de căldură în aspirație θ_a

Aportul de căldură în procesul de aspirație exercită o influență importantă asupra unora dintre caracteristicile compresorului cu piston. Această influență, luată în considerare prin coeficientul θ_a, este arătată în figura 8 și constă în următoarele:

— pentru un H dat, creșterea lui $\theta_a = 1{,}03$—$1{,}08$ este însoțită de scăderea randamentelor η_{E_C} și η_{E_c} fără să afecteze randamentul η_m (fig. 8, a);

— modificarea lui θ_a nu afectează valoarea optimă a raportului de presiuni H;

— creșterea lui θ_a este însoțită de reducerea importantă a debitului care se accentuează pe măsură ce H crește (fig. 8, b);

— variația lui θ_a nu determină modificarea puterilor P_c și P_e (fig. 8, c).

8. Influența temperaturii aerului aspirat T_o

După cum rezultă din figura 9, creșterea temperaturii $T_0 = 243$—313 K este însoțită de scăderea debitului (fig. 9, b).

9. Influența presiunii aerului aspirat p_o

Variația presiunii atmosferice p_0 exercită o influență interesantă, care, așa cum se vede din figura 10, constă în următoarele:

— pentru un H dat, creșterea lui $p_0 = 0{,}96$—$1{,}02$, nu afectează randamentul η_{E_c}; în schimb, însă, randamentul η_m crește și, implicit, η_{E_e} (fig. 10, a);

— creșterea lui p_0 este însoțită de mărirea debitului livrat de compresor (fig. 10, b);

— puterile P_c și P_e se amplifică o dată cu p_0 (fig. 10, c).

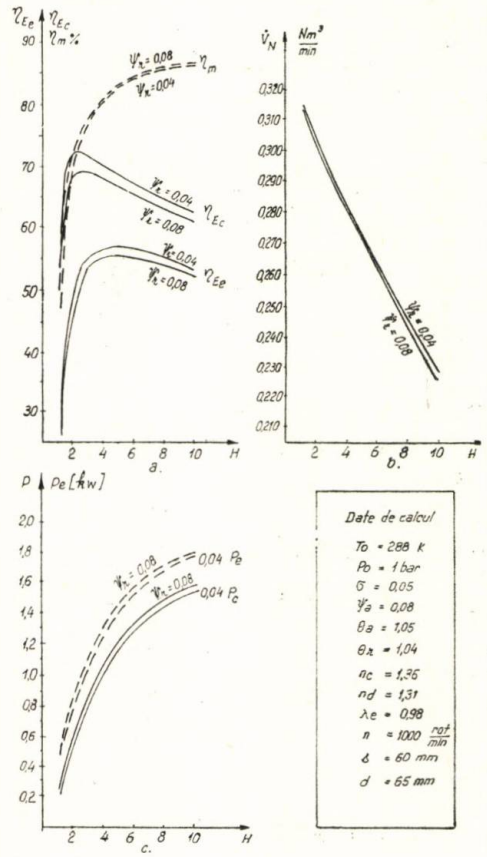


Fig. 7

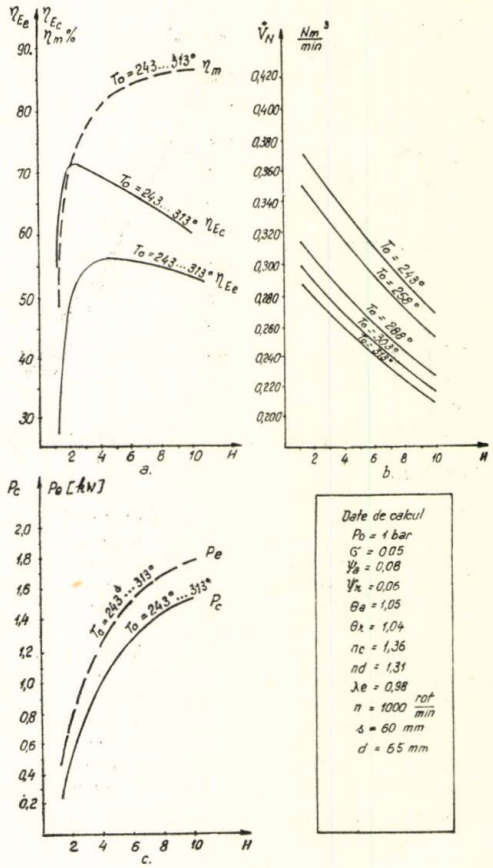


Fig. 9

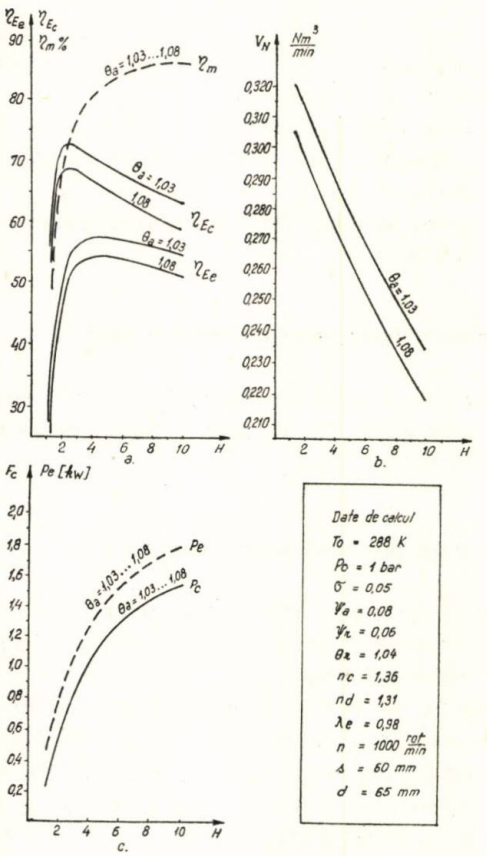


Fig. 8

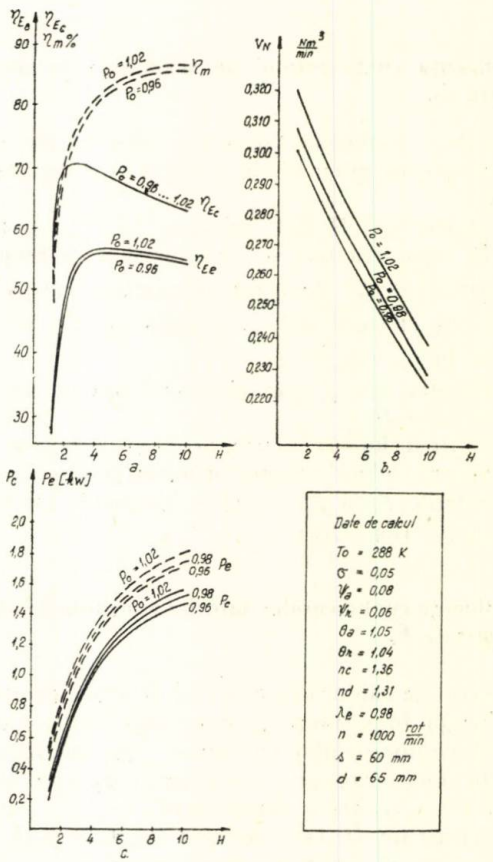


Fig. 10

10. Influenţa turaţiei de antrenare n

Această influenţă, arătată în figura 11, constă în următoarele:

— creşterea turaţiei $n = 750—1250$ rot/min nu afectează randamentul η_{E_c}; în schimb, însă, mărirea turaţiei se reflectă în scăderea randamentului mecanic η_m şi implicit, a randamentului η_{E_e} (fig. 11, a);

— mărirea turaţiei se traduce prin creşterea debitului (fig. 11, b) şi a puterilor P_c şi P_e (fig. 11, c).

11. Concluzii

Articolul are ca obiect fundamentarea teoretică riguroasă, prin prisma pierderilor cauzate de ireversibilitatea proceselor de lucru, a comportării compresorului cu piston într-o treaptă, la modificarea diferiţilor factori constructivi şi funcţionali. A rezultat, de exemplu, că modificarea raportului de creştere a presiunii realizat de către compresor este însoţită de variaţia, în sensuri contrarii, a ponderilor pierderilor cauzate de ireversibilitatea internă şi, respectiv, externă în consumul de lucru mecanic al compresorului. Pentru valoarea optimă a acestui raport suma ponderilor celor două categorii de pierderi devine minimă, iar randamentul, maxim.

Pe baza unui program de cercetări rezolvat cu ajutorul calculatorului electronic numeric au fost evidenţiate influenţele exercitate de numeroşi factori constructivi şi funcţionali asupra performanţelor compresorului cu piston pentru aer ECR-350.

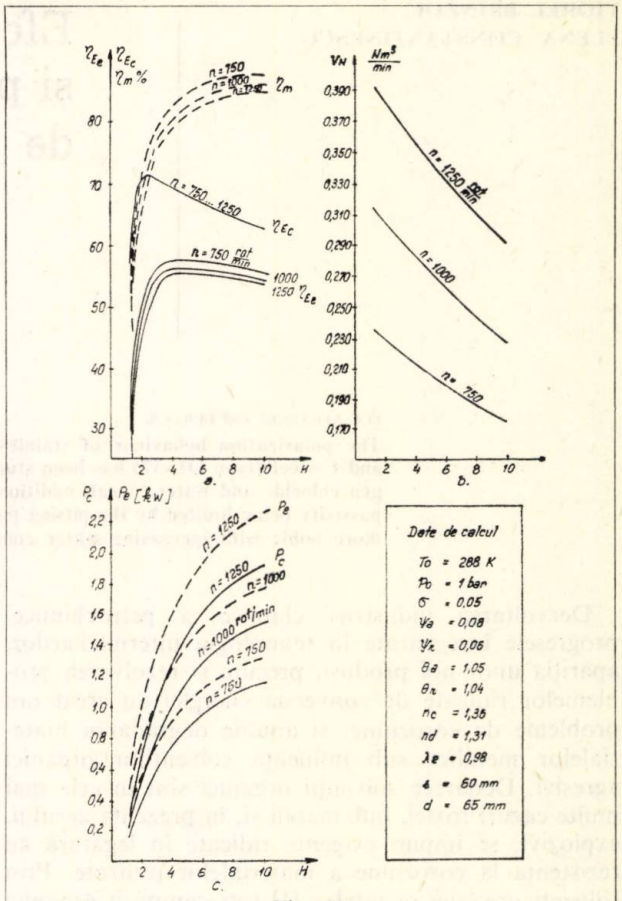


Fig. 11

Lista de simboluri

T_o, p_o — temperatura şi presiunea mediului ambiant;

σ — coeficientul spaţiului mort;

Ψ_a, Ψ_r — coeficienţii pierderilor relative de presiune în supapele de aspiraţie şi refulare ale compresorului;

θ_a, θ_r — coeficienţii care ţin seama de influenţa schimbului de căldură în procesele de aspiraţie şi refulare;

n_c, n_d — exponenţii politropici ai proceselor de comprimare şi destindere;

λ — coeficientul de debit al compresorului;

λ_e — coeficientul de etanşeitate a cilindrului;

T_a, T_c, T_r, T_d — temperaturile la finele proceselor de aspiraţie, comprimare, refulare şi destindere ale diagramei de calcul;

π_{la}, π_{lr} — pierderile cauzate de ireversibilitatea proceselor de laminare echivalente scăderilor de presiune în procesele de aspiraţie şi refulare;

π_{q_c}, π_{q_r} — pierderile datorită ireversibilităţii transferului de căldură gaz—mediu ambiant în procesele de comprimare şi refulare;

$\pi_{\Delta T}$ — pierderea datorită ireversibilităţii transferului de căldură gaz—mediu ambiant în procesul izobar de răcire a gazului refulat de compresor de la T_r la T_o;

$\overline{\pi}_{l_a}$, $\overline{\pi}_{l_r}$, $\overline{\pi}_{q_c}$, $\overline{\pi}_{q_r}$, $\overline{\pi}_{\Delta T}$ — ponderile pierderilor cauzate de ireversibilitate în consumul de lucru mecanic specific l_c necesar pentru comprimarea gazului;

η_{Ec}, η_{Ee}, η_m — randamentele exergetic al comprimării, exergetic efectiv şi mecanic al compresorului;

$\dot{V}_N$ — debitul de gaz livrat de compresor redus la condiţii normale de temperatură T_N şi presiune p_N;

P_c, P_e — puterile de comprimare şi efectivă ale compresorului cu piston;

n — turaţia de antrenare a compresorului.

Bibliografie

1. Radcenco, Vs. Rev. Chim. **27**, nr. 7, 1976, p. 599.
2. Radcenco, Vs. Rev. Chim, **27**, nr. 12, 1976, p. 1070
3. Radcenco, Vs. Procese termodinamice ireversibile în compresoarele şi detentoarele cu piston. Litografia Institutului politehnic-Bucureşti, 1976.
4. Bouché, Ch., şi Wintterlin, K. Kolbenverdichter, Springer-Verlag, 1968.

VIOREL BRÎNZOI
ELENA CONSTANTINESCU

Efectul apei asupra pasivității și pitingului unor oțeluri în soluții de metanol și acid clorhidric

D.C.541.135.62:669.14.018.8

The polarization behaviour of stainless steels (type 7 TNC-180 and 10 NC-180) and C-steel (type OL-37) has been studied in methanolic solutions containing hydrogen chloride and water. Small additions of water lead to passivation, the region of passivity being limited by the pitting potential. The critical pitting potential becomes more noble with increasing water content of the elctrolyte.

Dezvoltarea industriei chimice și petrochimice, progresele înregistrate în tehnologia intermediarilor, apariția unor noi produși, precum și rezolvarea problemelor ridicate de conversia energiei au creat noi probleme de coroziune, și anume degradarea materialelor metalice sub influența solvenților organici agresivi. Deoarece solvenții organici sînt în cele mai multe cazuri toxici, inflamabili și, în prezența aerului, explozivi, se impun exigențe ridicate în legătură cu rezistența la coroziune a materialelor utilizate. Prin solvenți organici se înțeleg [1] toți compușii organici lichizi, indiferent dacă în practică se folosesc ca solvenți. Deși coroziunea în solvenți organici este, în principiu, la fel cu cea din soluții apoase [2—3], apar totuși procese și mecanisme care nu se întîlnesc în soluții apoase [4]. De obicei, solvenții organici conțin impurități, ca apă, acizi și halogenuri ale ionilor metalici de valență superioară. În aceste condiții, se impune și cunoașterea dependenței vitezei de coroziune de concentrația impurităților. Studii privind efectul cantităților mici de apă și de acizi, din solvenți organici, asupra vitezei de coroziune a diferitelor metale au fost efectuate de diverși cercetători [5—11].

În aceste studii, [12, 13, 14], s-a arătat rolul pe care îl joacă apa în formarea filmului pasiv.

În această lucrare sînt prezentate studii referitoare la comportarea la polarizare a unor oțeluri în metanol anhidru și în metanol, cu diferite adaosuri de apă și acid clorhidric.

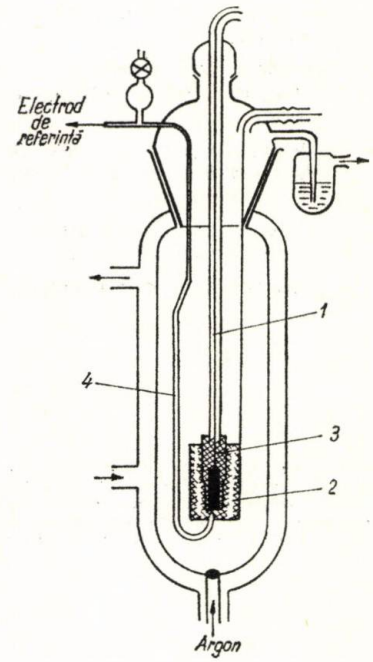


Fig. 1. Celula de polarizare electrochimică:
1 — electrodul de lucru; *2* — electrodul auxiliar; *3* — dop de teflon; *4* — capilara Haber — Luggin.

Partea experimentală

Pentru micșorarea rezistenței ohmice mari, generată de conductibilitatea redusă a solvenților organici, s-a folosit o celulă cu un singur compartiment (fig. 1), în care electrodul de lucru situat în centrul celulei este înconjurat de electrodul auxiliar format dintr-un netz de platină. Această așezare a celor doi electrozi va crea în timpul polarizărilor anodice și catodice un cîmp electric uniform și intens. Tot pentru reducerea la maximum a căderii ohmice de potențial, legătura dintre compartimentul celulei și electrodul de referință s-a făcut printr-o capilară Haber-Luggin, iar soluția a fost agitată continuu prin barbotare cu argon. Pentru trasarea curbelor de polarizare s-a folosit tehnica potențiocinetică, viteza de baleiere a potențialului fiind de 30 mV/min. În acest scop, s-a folosit un ansamblu potențiostatic Tacussel, compus din: potențiostat tip PRT 20—2; pilot tip Servovit 9A și milivoltmetru electronic tip S 6/G4R. Înregistrarea curbelor curent—potențial s-a făcut cu un galvanometru înregistrator tip Graphispot-Sefram.

Alcoolul metilic anhidru a fost obținut prin distilarea alcoolului metilic p.a. pe compuși organomagnezieni. Distilatul obținut a fost titrat cu reactiv Karl-Fischer, pentru a testa dacă alcoolul obținut era anhidru.

Soluţiile anhidre de CH_3OH + HCl au fost obţinute prin saturarea alcoolului metilic anhidru cu HCl gaz. Aceste soluţii erau apoi diluate prin adăugare de CH_3OH anhidru pînă la concentraţia de HCl dorită, concentraţie ce era determinată prin titrare cu NaOH proaspăt preparat în prezenţă de fenolftaleină.

Determinările au fost efectuate asupra oţelurilor inoxidabile tip 7TNC-180 şi IONC-180 şi a oţelului carbon tip OL-37, a căror compoziţie este dată în tabelul 1.

Tabelul 1

COMPOZIŢIA CHIMICĂ PROCENTUALĂ A OŢELURILOR STUDIATE

Oţelul	Mn	Cr	Ni	Ti	C	Si
7TNC-180	1,03	19,1	9,45	0,68	0,08	0,38
10NC-180	1,26	17,8	8,52	0,68	0,083	0,355
OL-37	0,7	—	—	—	0,14	0,037

Electrozii de formă cilindrică, confecţionaţi din aceste oţeluri, înainte de experimentare erau polizaţi mecanic, degresaţi în benzen, spălaţi cu acetonă şi apoi, imediat, imersaţi în soluţia de studiat, care fusese deja dezaerată cu argon, timp de o oră. Temperatura în celulă a fost menţinută la 25 ± 0,5°C. Înaintea fiecărei determinări s-a efectuat o polarizare catodică pînă la —1,03 V, pentru a se reduce orice urmă de oxid de pe suprafaţa electrodului. Înregistrarea curbelor de polarizare s-a făcut pornindu-se întotdeauna de la potenţialul mixt al stării staţionare. Toate potenţialele au fost măsurate în raport cu electrodul saturat de calomel.

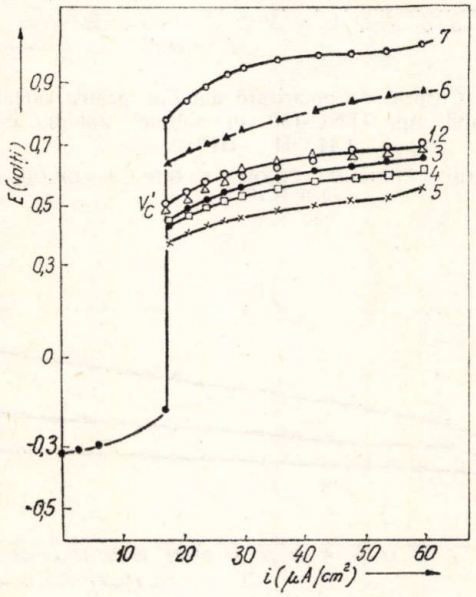


Fig. 2. Curbele de polarizare anodică pentru oţelul inoxidabil tip 10NC-180 în CH_3OH cu şi fără adaosuri de apă:
1 — CH_3OH anhidru; *2* — CH_3OH + 1% H_2O; *3* — CH_3OH + 2% H_2O; *4* — CH_3OH + 3% H_2O; *5* — CH_3OH + 4% H_2O; *6* — CH_3OH + 6% H_2O; *7* — CH_3OH + 7% H_2O.

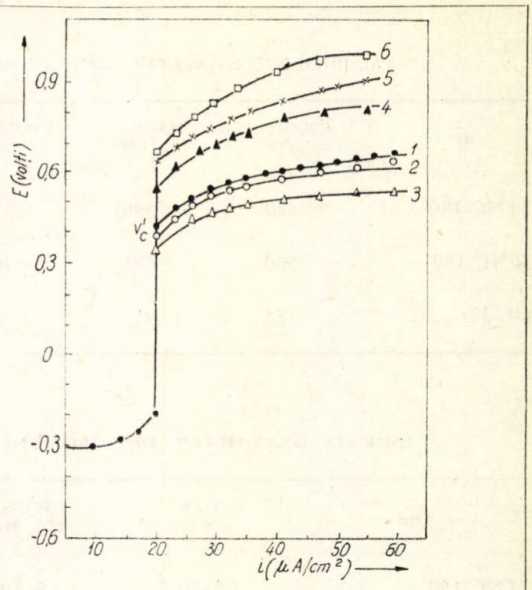


Fig. 3. Curbele de polarizare anodică pentru oţelul inoxidabil tip 7TNC-180 în CH_3OH, cu şi fără adaosuri de apă:
1 — CH_3OH anhidru; *2* — CH_3OH + 1% H_2O; *3* — CH_3OH + 4% H_2O; *4* — CH_3OH + 5% H_2O; *5* — CH_3OH + 6% H_2O; *6* — CH_3OH + 7% H_2O.

Rezultate şi discuţii

Curbele de polarizare anodică a oţelului inoxidabil tip IONC-180 în CH_3OH, cu şi fără adaosuri de apă, sînt arătate în figura 2.

Se constată că, la polarizare anodică, oţelul se prezintă în stare pasivă pînă la un anumit potenţial (V'_c), cînd se produce o creştere rapidă a curentului. Observaţiile microscopice efectuate asupra suprafeţei electrodului au arătat producerea pitingului. Adiţia unor cantităţi mici de apă de pînă la 4% are ca efect activarea procesului de dizolvare anodică, care se manifestă prin micşorarea domeniului pasiv, şi deplasarea potenţialului critic de piting spre valori mai puţin nobile. În concentraţii de apă mai mari de 4%, se constată o extindere a domeniului pasiv şi, în consecinţă, o deplasare a potenţialului critic de piting (V'_c) spre valori mai nobile. Aceleaşi regularităţi sînt constatate şi în cazul oţelului inoxidabil tip 7TNC-180 şi a oţelului carbon tip OL-37 (fig. 3 şi 4).

Toate aceste oţeluri au o comportare pasivă pînă la un anumit potenţial, numit potenţial critic de piting [15], cînd curentul începe să crească rapid şi ciupiturile încep să se formeze pe suprafaţa pasivată. Valoarea potenţialului critic de piting depinde de compoziţia oţelului şi de concentraţia apei. Acest lucru reiese clar în evidenţă din curbele de polarizare (fig. 2, 3 şi 4) şi din tabelul 2. Totodată, se mai poate constata că stabilitatea la coroziune în acelaşi mediu este diferită pentru cele trei oţeluri, şi anume: oţelul inoxidabil tip 10NC-180 este mai stabil decît oţelul inoxidabil tip 7TNC-180 şi acestea două sînt mult mai stabile decît oţelul carbon tip OL-37.

O confirmare a rezultatelor obţinute prin trasarea curbelor de polarizare anodică şi catodică o aduc şi datele gravimetrice referitoare la viteza de coroziune, prezentate în tabelul 3.

Tabelul 2

VALORILE POTENȚIALULUI CRITIC DE PITING V_c' (mV) PENTRU OȚELURILE STUDIATE ÎN $CH_3OH + x\%H_2O$

Oțel	CH_3OH anhidru	CH_3OH+ 1% H_2O	CH_3OH+ 2% H_2O	CH_3OH+ 3% H_2O	CH_3OH+ 4% H_2O	CH_3OH+ 5% H_2O	CH_3OH+ 6% H_2O	CH_3OH+ 7% H_2O
7TNC-180	+420	+390	+380	+350	+345	+540	+645	+675
10NC-180	+500	+485	+460	+445	+370	+510	+640	+780
OL-37	+135	+95	+55	+50	+90	+180	+200	+330

Tabelul 3

INDICELE GRAVIMETRIC DE COROZIUNE Kg (g/m^2h) DUPĂ 40 DE ZILE ÎN SOLUȚIA DE $CH_3OH + x\%\ H_2O$

Oțel	CH_3OH anhidru	CH_3OH+ 0,5% H_2O	CH_3OH+ 1% H_2O	CH_3OH+ 1,5% H_2O	CH_3OH+ 3% H_2O	CH_3OH+ 5% H_2O
7TNC-180	$1,7\cdot10^{-4}$	$3,9\cdot10^{-4}$	$4,87\cdot10^{-4}$	$5,34\cdot10^{-4}$	$5,614\cdot10^{-4}$	$2,94\cdot10^{-4}$
10NC-180	$0,4\cdot10^{-4}$	$3,3\cdot10^{-4}$	$3,63\cdot10^{-4}$	$3,6\cdot10^{-4}$	$4,6\cdot10^{-4}$	$2,63\cdot10^{-4}$
OL-37	$3,9\cdot10^{-4}$	$4,5\cdot10^{-4}$	$5,3\cdot10^{-4}$	$6,7\cdot10^{-4}$	$7,2\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-4}$

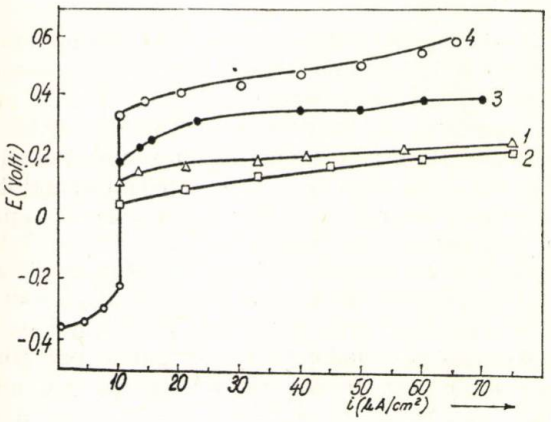


Fig. 4. Curbele de polarizare anodică pentru oțelul carbon tip OL-37 în soluție de $CH_3OH + x\ \%\ H_2O$ ($x = 0; 1; 2. . . . 7$):

1 — CH_3OH anhidru; *2* — CH_3OH + 3% H_2O; *3* — CH_3OH + 5% H_2O; *4* — CH_3OH + 7% H_2O.

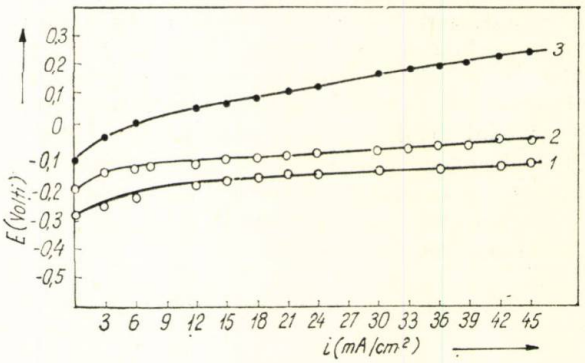


Fig. 6. Curbele de polarizare anodică pentru oțelul inoxidabil tip 7TNC-180 în soluție anhidră de $CH_3OH + HCl$:

1 — CH_3OH + 1 N HCl; *2* — CH_3OH + 0,1 N HCl; *3* — CH_3OH + 0,01 N HCl.

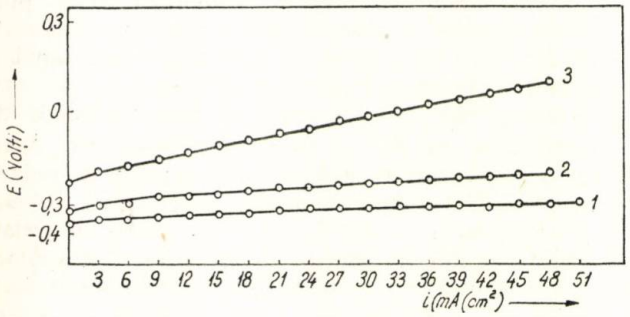


Fig. 5. Curbele de polarizare anodică pentru oțelul inoxidabil tip 10 NC-180 în soluție anhidră de $CH_3OH + HCl$:

1 — CH_3OH + 1 N HCl; *2* — CH_3OH + 0, 1 N HCl; *3* — CH_3OH + 0,01 N HCl.

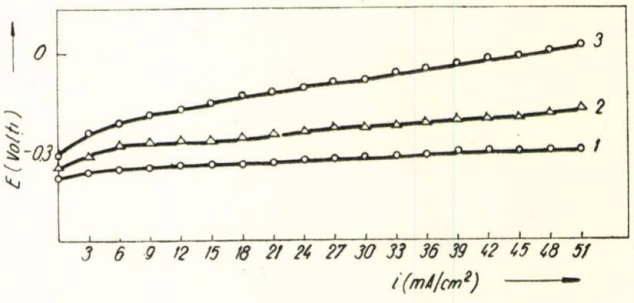


Fig. 7. Curbele de polarizare anodică pentru oțelul carbon tip OL-37 în soluție anhidră de $CH_3OH + HCl$:

1 — CH_3OH + 1 N HCl; *2* — CH_3OH + 0,1 N HCl; *3* — CH_3OH + 0,01 N HCl.

Se poate vedea că indicele gravimetric de coroziune Kg pentru același mediu variază în funcție de compoziția oțelului, astfel:

$$Kg_{OL-37} > Kg_{7TNC-180} > Kg_{10NC-180}.$$

Variația lui Kg cu concentrația apei din soluția metanolică indică o creștere a vitezei de coroziune în soluțiile de $CH_3OH + x\,\%\ H_2O$ ($x = 0{,}5;\ 1;\ 1{,}5;3$) față de metanolul anhidru și o scădere a acesteia în soluția de $CH_3OH + 15\%\ H_2O$. Această comportare a oțelurilor studiate se poate explica în felul următor: metanolul face parte din grupa solvenților protici care au proprietatea importantă de a forma molecule asociate prin legături de hidrogen, iar consecința formării acestor legături o constituie procesul de autodisociație, proces ce duce la apariția protonilor solvatați ROH_2^+, care sînt principalii agenți de coroziune. Activarea procesului de coroziune la adiția unor cantități mici de apă, de pînă la 4%, s-ar putea explica prin mărirea cantității de protoni solvatați. Depășirea cantității de 4% apă duce la extinderea domeniului pasiv prin faptul că există o cantitate de oxigen suficientă pentru stabilizarea filmului pasiv. Rezultatele obținute în soluție anhidră de $CH_3OH + HCl$ sînt arătate în figurile 5, 6 și 7. Din figuri se poate observa clar efectul concentrației de HCl. Curbele sînt deplasate paralel spre potențiale mai pozitive cu descreșterea concentrației de HCl și nu se observă nici o tranziție activ-pasiv pînă la curenți foarte mari.

Prezența acidului clorhidric împiedică formarea filmului pasiv și accelerează procesul de dizolvare anodică, cu atît mai mult cu cît concentrația ionilor de clor este mai mare. Acest lucru este explicabil întrucît agresivitatea anionilor halogeni și, în special, a celor de clor în distrugerea filmului pasiv și producerea pitingului este foarte puternică. Se presupune că ionii de halogen participă printr-o adsorbție competitivă la reacțiile de la interfața metal-electrolit, pentru formarea de filme chemosorbite ce satisfac afinitatea suprafeței pentru atomii de oxigen sau moleculele de apă [16—17]. Adsorbția specifică a acestor anioni are ca efect reducerea barierei de energie potențială necesară tranziției din faza metalică în soluție, deci o accelerare a procesului de dizolvare anodică.

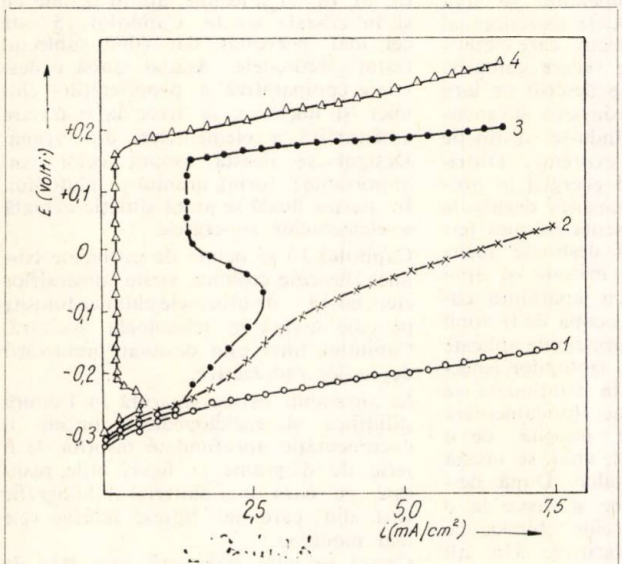


Fig. 8. Curbele de polarizare anodică pentru oțelul inoxidabil tip10 NC-180 în soluție de $CH_3OH + 0{,}1$ N HCl $+ x\,\%\ H_2O$ ($x - 1;\ 2;\ 3;\ldots 10$):

1 — $CH_3OH + 0{,}1$ N HCl $+ 5\%\ H_2O$; *2* — $CH_3OH + 0{,}1$ N HCl $+ 7\%\ H_2O$; *3* — $CH_3OH + 0{,}1$ N HCl $+ 8\%\ H_2O$; *4* — $CH_3OH + 0{,}1$ N HCl $+ 10\%\ H_2O$.

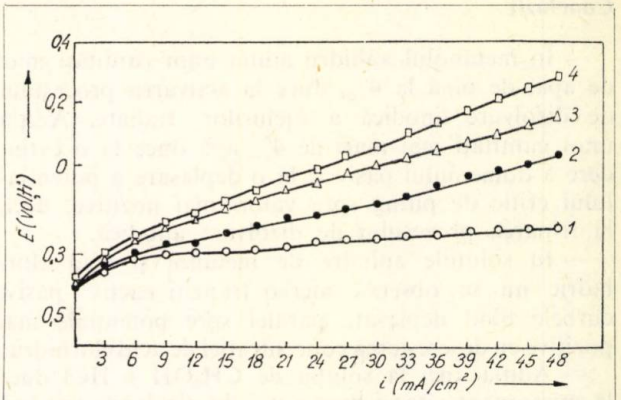


Fig. 9. Curbele de polarizare anodică pentru oțelul carbon tip OL-37 în soluție de $CH_3OH + 0{,}1$N HCl $+ x\,\%\ H_2O$ ($x - 0;\ 1;\ 2;\ldots 10$):

1 — $CH_3OH + 0{,}1$ N HCl; *2* — $CH_3OH + 0{,}1$ N HCl $+ 5\%\ H_2O$; *3* — $CH_3OH + 0{,}1$ N HCl $+ 7\%\ H_2O$; *4* — $CH_3OH + 0{,}1$ N HCl $+ 10\%\ H_2O$.

În figura 8 sînt trasate diagramele tensiune-curent ale oțelului inoxidabil tip 10NC-180 în soluțiile de $CH_3OH + 0{,}1$N HCl $+ x\,\%\ H_2O$ ($x = 1;2;3;\ldots 10$). Se constată o frînare puternică a procesului de dizolvare anodică, comparativ cu cazul soluției anhidre de $CH_3OH + 0{,}1$N HCl. La concentrații de apă mai mari de 7% apare tranziția activ — pasiv. Efectul creșterii cantității de apă în soluția de $CH_3OH + 0{,}1$N HCl $+ x\,\%\ H_2O$ se poate vedea clar comparînd curbele de polarizare anodică (*3* și *4*) din figura 8. În soluția cu 10% apă se constată o scădere pronunțată a curentului critic de dizolvare și a celui de pasivare, o extindere a domeniului pasiv și o deplasare a potențialului critic de piting spre valori mai pozitive față de soluția ce conține numai 8% apă. O comportare similară prezintă și oțelul inoxidabil tip 7TNC-180. În cazul oțelului carbon, curbele de polarizare anodică în soluție de $CH_3OH + 0{,}1$N HCl $+ x\%H_2O$ ($x = 1;2;3\cdots 10$) nu prezintă nici o tranziție activ — pasiv. Se constată, însă, o scădere a vitezei de dizolvare anodică față de soluția anhidră de $CH_3OH + 0{,}1$N HCl, scădere ce este mai pronunțată pe măsură ce crește cantitatea de apă (fig. 9).

Rezultatele obținute pentru oțelul inoxidabil (tip 10NC-180 și 7TNC-180) în soluție de $CH_3OH + 0{,}1$N HCl $+ x\,\%\ H_2O$ arată clar că apa este responsabilă de producerea pasivității. Deci, oxigenul necesar pentru producerea filmului pasiv provine de la moleculele de apă [13]. Creșterea concentrației apei conduce la o regiune pasivă mai mare în care curentul este independent de potențial. La un anumit potențial (potențial critic de piting), ionii de clor sînt adsorbiți destul de puternic pentru a deplasa moleculele de apă adsorbite și a penetra filmul pasiv, producînd o creștere pronunțată a curentului anodic de dizolvare.

Concluzii

— În metanolul anhidru adiția unor cantități mici de apă, de pînă la 4%, duce la activarea procesului de dizolvare anodică a oțelurilor studiate. Adiția unor cantități mai mari de 4% apă duce la o extindere a domeniului pasiv și la o deplasare a potențialului critic de piting spre valori mai pozitive, deci, la frînarea procesului de dizolvare anodică.

— In soluțiile anhidre de metanol și acid clorhidric nu se observă nici o tranziți eactiv—pasiv, curbele fiind deplasate paralel spre potențiale mai pozitive cu descreșterea concentrației de acid clorhidric.

— Adiția apei la soluția de CH_3OH + HCl duce la micșorarea vitezei procesului de dizolvare anodică a oțelurilor studiate. Depășirea proporției de 7% apă duce la apariția tranziției activ—pasiv pentru oțelurile inoxidabile (tip 10NC-180 și 7TNC-180). Oțelul carbon (tip OL-37) nu prezintă nici o tranziție activ—pasiv în soluția de CH_3OH + HCl + x% H_2O (x = 1;2;3;4···10).

— Pentru același mediu, stabilitatea la coroziune diferă în funcție de compoziția oțelului. Ordinea acestei stabilități la coroziune este: 10NC-180 > > FTNC-180 > OL-37.

— Stabilitatea filmului pasiv depinde de concentrația apei și de potențial. Creșterea concentrației de apă duce la o mai mare stabilitate a filmului pasiv și deci la o extindere a domeniului pasiv. Se admite că oxigenul necesar producerii filmului pasiv provine de la moleculele apei.

Bibliografie

1. Fontana, M. G. Stochle, R. W., Plenum Press, **4**, 1974.
2. Heitz, E., Werkst U. Korr. **21**, 1970, p. 360.
3. Heitz, E., Hukovic, M., și Maier, K. H. Werkst. U. Korr, **21**, 1970, p. 457.
4. Heitz, E., și v. Meysenbug, C. M., Werkst. U. Korr, **16**, 1965, p. 178.
5. Demo, J. J., Chem. Eng. World 7, 1972, p. 115.
6. Heitz, E., Constantinescu, E., Corr. Sci **16**, 1976, p. 857.
7. Fischbeck, K., Werkst. U. Korr **15**, 1964, p. 59.
8. Bukowiecki, A., Werkst. U. Korr. **10**, 1959, p. 91.
9. Kolotyrkin Ya. M. și Kossyi, G. G., Protection of Metals **1**, 1965, p. 237.
10. Meshcheryakova, I. D., Koshcheva T. P. și Rutkovskig, M. L., Zashchita Metal. **8**, 1972, p. 328.
11. Demol, J. J., Corrosion **24**, 1968, p. 139.
12. Mansfeld, F., J. Electrochem. Soc. **120**, 1973, p. 188.
13. Mansfeld, F., J. Electrochem. Soc. **118**, 1971, p. 1412.
14. Tsinman, A. I., Kuzub, V. S., și Katrevich, A. N. Soviet Electrochemistry, **2**, 1966, p. 513.
15. Hospadaruk, V., Petrocelli, J. V., J. Electrochem. Soc. **113**, 1966, p. 878.
16. Uhlig, H. H., Bond P. și Feller, H., J. Electrochem. Soc. **110**, 1963, p. 650.
17. Stolica, N. D., și Uhlig, H. H., J. Electrochem. Soc. **110**, 1968, p. 1215.

* * *

recenzie

BUNUȘ FL.: Chimie nucleară, Ed. științifică și enciclopedică, București, 1976, 440 p.

Apariția unei cărți de chimie nucleară în limba română aduce o contribuție importantă la completarea unei literaturi care în prealabil a neglijat acest domeniu.

Lucrarea amintită este o sinteză a cunoștințelor actuale și depășește prin tematica tratată chiar unele manuale cunoscute tipărite într-o limbă străină de circulație.

În cadrul celor 18 capitole cartea cuprinde o serie de subiecte care desigur se întîlnesc și în alte lucrări de acest gen, dar aici unele aspecte sînt tratate diferit, ținînd seama de literatura actuală deosebit de bogată. Astfel, în partea introductivă, cap. 1 tratează pe larg nucleul atomic asociat cu noțiuni de mecanică cuantică, aplicată apoi în cadrul capitolelor la înțelegerea fenomenelor. Aici se insistă asupra momentelor nucleare, modelelor nucleare și posibilităților variate de cuplare a nucleonilor în nucleul atomic. Capitolul 2 se ocupă pe larg de procesele radioactive, seriile radioactive, cu ecuațiile matematice des întîlnite în practică. Tipurile de radioactivitate sînt de asemenea redate pe larg pe baza interpretărilor cuantice. În carte se insistă și asupra altor moduri de dezintegrare ca: protonică, neutronică și mai ales fisiunea spontană incluzînd fisiunea izomerilor. Într-un alt capitol se descriu tipurile de reacții nucleare cu exemplificări, precum și cu implicațiile lor practice. Capitolul dedicat producției izotopilor radioactivi conține o literatură bogată privind aparatura actuală folosită; în afara acceleratoarelor de particule cu sarcină și surse de neutroni se insistă pe larg asupra reactoarelor nucleare inclusiv a celui cu neutroni rapizi.

Un capitol bine documentat privește fisiunea nucleară, autorul explicînd diferența dintre cea spontană și indusă. După descrierea fenomenului se scot în relief cele două modele teoretice: al picăturii de lichid și colectiv, care explică procesul din punct de vedere calitativ. În cadrul capitolului se descriu pe larg produsele rezultate la fisiune ca și randamentul procesului făcîndu-se distincție între diversele tipuri existente. Distribuția sarcinilor ca și a energiei în procesul fisiunii sînt de asemenea dezbătute detaliat. În final se discută fisiunea ternară. Alte capitole sînt destinate interacțiunii. radiațiilor cu materia și apoi detectării radiațiilor cu aparatura cunoscută. Un capitol se ocupă de izotopii stabili. Aici se discută principiile aplicate la determinarea masei izotopilor (spectroscopia de masă). În continuare se face o clasificare bine fundamentată a efectelor izotopice însoțită de o amplă tratare teoretică, apoi se insistă asupra separării izotopilor. După descrierea metodelor fizice se trece la o amplă enumerare a celor chimice cu teoriile moderne explicative. Un alt capitol dezvoltă pe larg chimia izotopilor radioactivi cu diversele aspecte teoretice și practice, insistîndu-se asupra schimbului izotopic cu importanța lui.

În continuare se descriu elementele noi produse artificial, precum și izotopii radioactivi întîlniți în practica curentă. Efectele chimice ale transformărilor nucleare, un subiect de mare actualitate, este abordat de asemenea în carte. După discutarea efectelor chimice ale dezintegrării și tranziții izomere sînt enumerate procesele care au loc în urma reacțiilor nucleare de tip: (n, α), (n, p), (n, γ) și fisiune, atît în lichide cît și în cristale solide. Capitolul 15 este cel mai dezvoltat dat fiind subiectul tratat: actinidele. Așadar după o descriere comparativă a proprietăților chimice și nucleare, se trece la o tratare amănunțită a elementelor din grupă. Desigur se insistă asupra celor mai importante: toriul, uraniul și plutoniul. În partea finală se arată situația actuală a elementelor supergrele.

Capitolul 16 se ocupă de probleme cosmice (procese cosmice, vîrsta mineralelor etc.), iar 17 — de procesele chimice folosite pe cale uscată în tehnologia nucleară. Capitolul final este destinat prelucrării deșeurilor radioactive.

În ansamblu cartea apărută în Editura științifică și enciclopedică conține o documentație aprofundată însoțită de o serie de diagrame și figuri utile, realizate pe baza unui material bibliografic vast din care nu lipsesc teoriile cele mai moderne.

Cartea se adresează unui cerc larg de specialiști, precum și studenților.

A. CĂLUȘARU

▲ ▲ ▲

GHEORGHE ZUCHI
GHEORGHE MORAIT

Studiul spectral în UV al esterilor monoetilici derivați de la salicilaldehidă și *p*-dimetilaminobenzaldehidă. VII*

D.C. 543.422.6:547.26'118

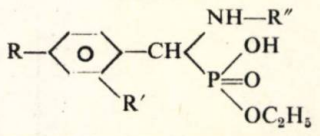
New derivates of the α-aminoalkylphosphonic acids in form of monoethylic esters have been synthetized and an UV study has been carried out both in aqueous solution as a function of *p*H and in organic solvents. In the esters derived from the salicylaldehide there have been rendered obvious maximum absorbances characteristic to the hydroxyl phenolic radical and to the phenoxide ion. In the esters synthetized from the *p*-dimethylaminobenzaldehyde there has been observed a hypochromic effect in acid medium and a hypsochromic one in alkaline medium.

În preocupările autorilor de a obține noi reactivi cu grupări fosfonice, înzestrați cu capacități chelante remarcabile, s-a sintetizat un număr de noi substanțe, derivați ai acizilor α-aminoalchilfosfonici sub formă de esteri etilici. S-a pornit de la salicilaldehidă și *p*-dimetilaminobenzaldehidă, care au fost condensate cu diferite amine având catene cu 2—4 atomi de carbon, atît liniare cît și ramificate. Bazele Schiff obținute au fost tratate cu fosfit de dietil, obținîndu-se în final esterii fosfonici ai acestora (tabelul 1) [1].

În vederea valorificării acestor compuși în scopuri analitice, s-a efectuat un studiu spectrofotometric în UV, urmărind totodată evidențierea influențelor asupra nucleelor de bază din punct de vedere spectrofotometric, în acord cu unele date din literatura de specialitate [2].

Spectrele UV s-au efectuat la un spectrofotometru Spekord UV—VIS cu înregistrare automată în domeniul 54000—13000 cm^{-1}, folosind cuve de 1 cm și viteza I.

Tabelul 1



Nr. crt.	R	R′	R″	Denumirea
1	H	OH	$-C_2H_5$	Esterul monoetilic al acidului α-etilamino-*o*-hidroxibenzilfosfonic (EAHBF)
2	H	OH	$-C_3H_7$	Esterul monoetilic al acidului α-propilamino-*o*-hidroxibenzilfosfonic (PAHBF)
3	H	OH	$-n-C_4H_9$	Esterul monoetilic al acidului α-*n*-butilamino-*o*-hidroxibenzilfosfonic (*n*-BAHBF)
4	H	OH	$-izo-C_4H_9$	Esterul monoetilic al acidului α-izo-butilamino-*o*-hidroxibenzilfosfonic (izo-BAHBF)
5	$(CH_3)_2N$	H	$-C_2H_5$	Esterul monoetilic al acidului α- etilamino-*p*-dimetilaminobenzilfosfonic ((EA-*p*-DMABF)
6	$(CH_3)_2N$	H	$-C_3H_7$	Esterul monoetilic al acidului α-propilamino-*p*-dimetilaminobenzilfosfonic (PA-*p*-DMABF)
7	$(CH_3)_2N$	H	$-n-C_4H_9$	Esterul monoetilic al acidului α-*n*-butilamino-*p*-dimetilaminobenzilfosfonic (*n*-BA-*p*-DMABF)
8	$(CH_3)_2N$	H	$-izo-C_4H_9$	Esterul monoetilic al acidului α-izo-butilamino-*p*-dimetilaminobenzilfosfonic (izo-BA-*p*-DMABF)

Spectrele UV în soluție apoasă ale derivaților fosfonici proveniți de la salicilaldehida (compușii 1—4)

S-au preparat soluții de concentrație $4 \cdot 10^{-4}$ M pentru cei patru esteri. Toți prezintă o absorbanță maximă la 277,7 nm (36010 cm^{-1}) atribuită grupării —OH fenolice neionizată din structura compușilor.

Determinîndu-se spectrele la diferite valori de *p*H, se constată că absorbanța se deplasează la 295,8nm (33800 cm^{-})^1 nm (efect batocrom) (fig. 1—2). La diluții mai mari ($2,5 \cdot 10^{-4}$ M și $2 \cdot 10^{-4}$ M) apare o absorbanță și la 238,2 nm 41 800 cm^{-1}, (fig. 3—4), iar la 260 nm 38 460 cm^{-1} și 280 nm, 35 200 cm^{-1} puncte izosbestice (echilibre de disociere în soluție).

* Nota VI a apărut în Rev. Chim. **28**, nr. 5, 1977, p. 472

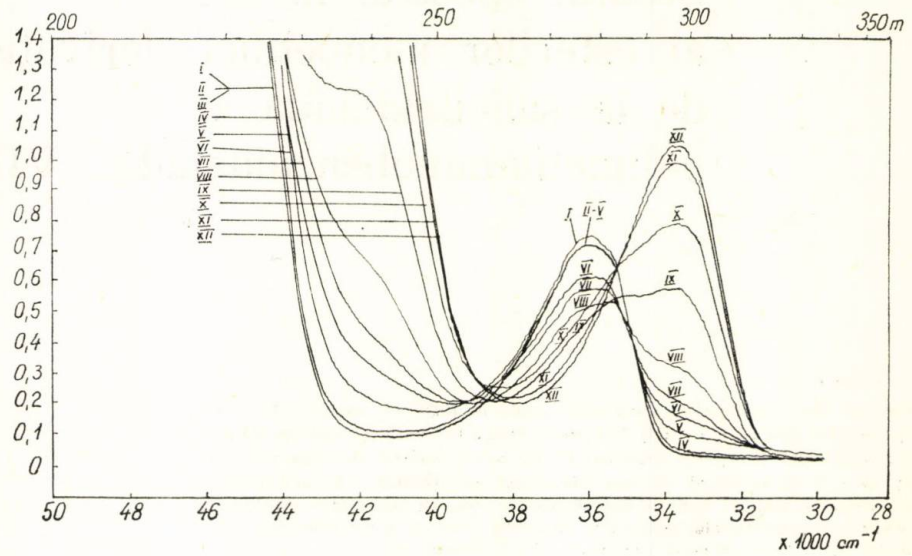


Fig. 1. Variația absorbanței în UV, în funcție de *p*H, a esterului EAHBF în concentrație de $4 \cdot 10^{-4}$M, cuva de 1 cm:

I — *p*H 1,45; *II* — *p*H 2,30; *III* — *p*H 3,60; *IV* — *p*H 6,15; *V* — *p*H 7,15; *VI* — *p*H 8,50; *VII* — *p*H 9,50; *VIII* — *p*H 11,00; *IX* — *p*H 11,50; *X* — *p*H 11.85; *XI* — *p*H 12,30; *XII* — *p*H 12,85.

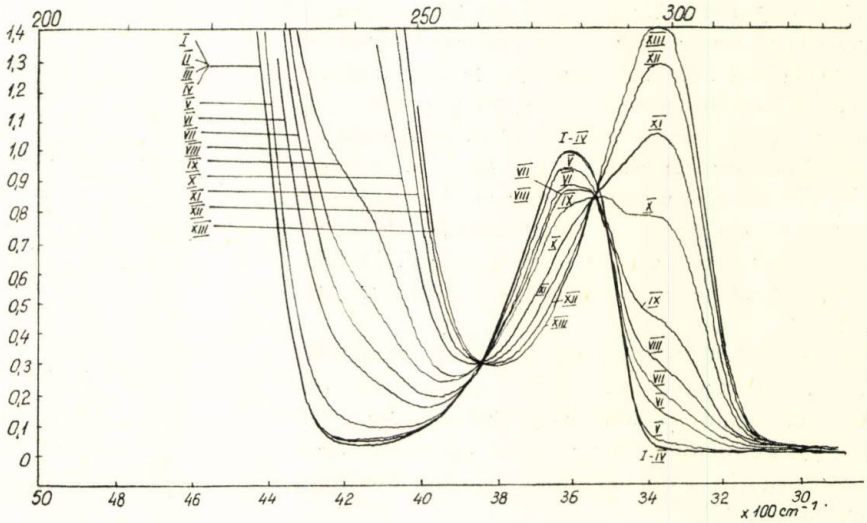


Fig. 2. Variația absorbanței în UV, în funcție de *p*H, a esterului PAHBF în concentrație de $4 \cdot 10^{-4}$M cuva de 1 cm:

I — *p*H 2,30; *II* — *p*H 3,55; *III* — *p*H 4,50; *IV* — *p*H 6,10; *V* — *p*H 7,25; *VI* — *p*H 8,20; *VII* — *p*H 9,10; *VIII* — *p*H 10,50; *IX* — *p*H 11,05; *X* — *p*H 11,65; *XI* — *p*H 11,90; *XII* — *p*H 12,20; *XIII* — *p*H 12,60.

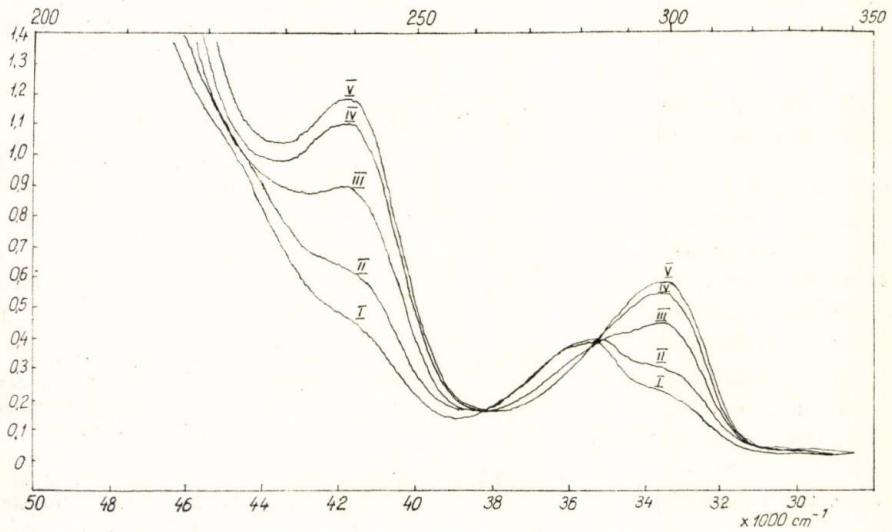


Fig. 3. Variația absorbanței în UV, în funcție de *p*H, a esterului EAHBF în concentrație de $2{,}5 \cdot 10^{-4}$M, cuva de 1 cm (soluție apoasă):

I — *p*H 11,10; *II* — *p*H 11,25; *III* — *p*H 11,90; *IV* — *p*H 12,25; *V* — *p*H 12,50.

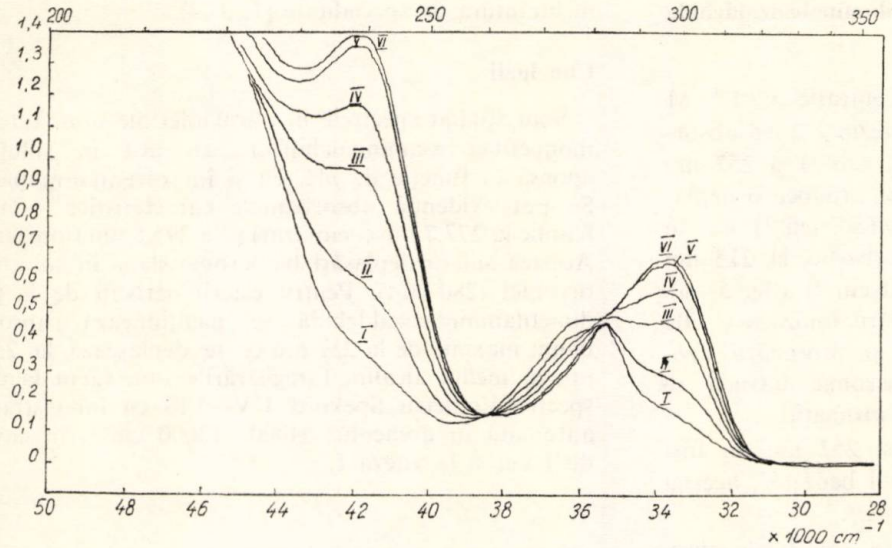


Fig. 4. Variația absorbanței în UV, în funcție de *p*H, a esterului *n*-BAHBF în concentrație de $2 \cdot 10^{-4}$M, cuva de 1 cm (soluție apoasă):

I — *p*H 11,15; *II* — *p*H 11,60; *III* — *p*H 12,00; *IV* — *p*H 12,20; *V* — *p*H 12,40.

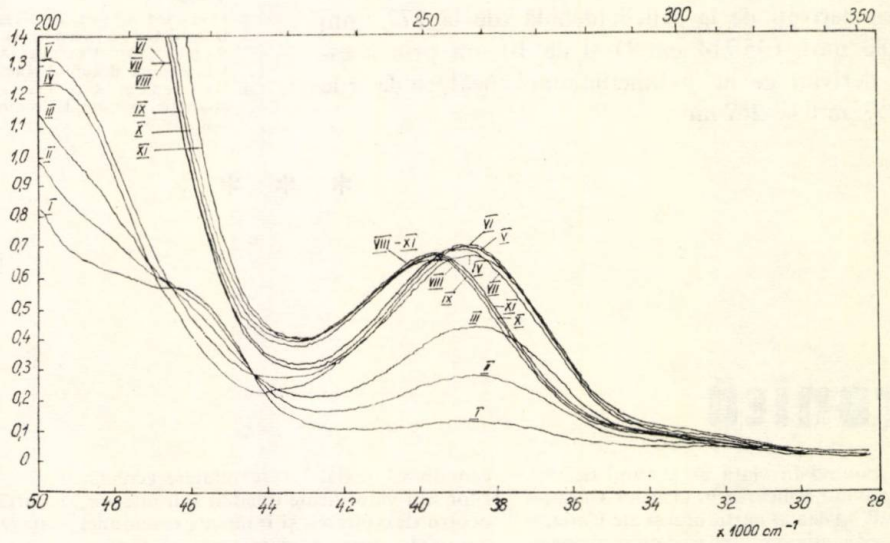


Fig. 5. Variația absorbanței în UV în funcție de *p*H, a esterului EA-*p*-DMABF, în concentrație de $5 \cdot 10^{-5}$M, cuva de 1 cm (soluție apoasă).

I — *p*H 3,75; *II* — *p*H 4,25; *III* — *p*H 4,80; *IV* — *p*H 5,85; *V* — *p*H 6,20; *VI* — *p*H 7,10; *VII* — *p*H 8,30; *VIII* — *p*H 9,30; *IX* — *p*H 10,35; *X* — *p*H 11,15; *XI* — *p*H 12,25;

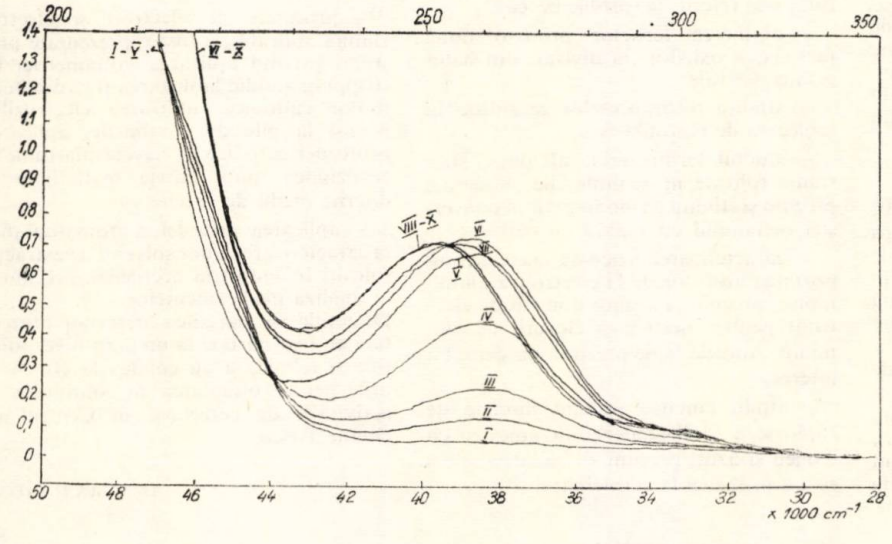


Fig. 6. Variația absorbanței în UV, în funcție de *p*H, a esterului PA-*p*-DMABF, în concentrație $5 \cdot 10^{-5}$M, cuva de 1 cm (soluție apoasă);

I — *p*H 1,20; *II* — *p*H 3.80; *III* — *p*H 4,25; *IV* — *p*H 5,00; *V* — *p*H 6,25; *VI* — *p*H 7,05; *VII* — *p*H 8,20; *VIII* — *p*H 9,65; *IX* — *p*H 10,40; *X* — *p*H 12,70;

Spectrele UV în soluție apoasă ale derivaților fosfonici proveniți de la *p*-dimetilaminobenzaldehida (compușii 5—8)

S-au preparat soluții de concentrație $5 \cdot 10^{-5}$ M pentru cei patru esteri. Aceștia prezintă două absorbanțe maxime la 203 nm (49 260 cm^{-1}) și 257 nm (38 910 cm^{-1}) În mediu alcalin se produce o deplasare hipsocromă la 252 nm (39 680 cm^{-1}) iar în mediu acid apar două puncte izosbestice la 215 nm (46 510 cm^{-1}) și 225 nm (44 440 cm^{-1}) (fig. 5—6). În mediu acid datorită retrogradării ionizării —OH din gruparea fosfonică, precum și protonării azotului terțiar apare un efect hipocromic întrucît se împiedică conjugarea cu nucleul aromatic.

Absorbanțele de la 252 nm și 257 nm au fost atribuite electronilor π din nucleul benzenic, aceștia participînd la o tranziție de tip π—π^*.

Determinînd și spectrele UV în soluții alcoolice, pentru cele două grupe de substanțe se constată efecte batocrome slabe de aproximativ 3 nm pentru esterii derivați de la salicilaldehidă (de la 277,7 nm la 280 nm), (35 714 cm^{-1}) și de 10 nm pentru esterii derivați de la *p*-dimetilaminobenzaldehidă (de la 257 nm la 267 nm).

Valorile obținute sînt concordante cu cele găsite în literatura de specialitate [1, 3, 4].

Concluzii

S-au studiat spectrele în ultraviolet ale unor esteri monoetilici α-aminoalchilfosfonici, atît în soluție apoasă în funcție de *p*H, cît și în solvenți organici. Se pot evidenția absorbanțele caracteristice —OH fenolic la 277,7 nm (neionizat) și la 295,8 nm (ionizat). Acestea suferă deplasări batocrome slabe în solvenți organici (280 nm). Pentru esterii derivați de la *p*-dimetilaminobenzaldehidă se menționează absorbanța maximă de la 257 nm ce se deplasează la 252 nm în mediu alcalin. Înregistrările s-au făcut la un spectrofotometru Spekord UV—VIS cu înregistrare automată în domeniul 54000—13000 cm^{-1}, în cuve de 1 cm și la viteza I.

Bibliografie

1. Zuchi, Gh., Mavrodin, Al., Rev. Chim., **26**, nr. 12, 1975, p. 986.
2. Giron-Forest, D., Teză de disertație, Lyon, 1970.
3. Bîrcă-Gălățeanu, D., Margareta, Giurgea., Iova, I., Sahini, V., Truția, A., Introducere în spectroscopia experimentală Ed. tehnică, București, 1966.
4. Baloescu, C., Sterescu, M., Metode spectrofotometrice, de absorbție aplicate la controlul medicamentelor, Ed. medicală, București, 1975.

* * *

cronică

Transpunînd în viață programul de măsuri privind aplicarea hotărîrilor Congresului al XI-lea al partidului și ale Congresului educației politice și al culturii socialiste, aprobat de Plenara C.C. al P.C.R. din 2—3 noiembrie 1976, pentru stimularea și promovarea creației științifice și tehnice proprii, Centrul de chimie fizică a organizat în ziua de 9 iunie 1977 o sesiune de comunicări cu tema: „Realizări obținute în activitatea de creație științifică". Lucrările sesiunii, la care au participat în afară de cercetători și specialiști din industrie și cadre didactice din învățămîntul superior, s-au desfășurat în amfiteatrul Institutului central de chimie.

În cuvîntul său de deschidere, prof. dr. doc. C. Luca, directorul centrului, a scos în evidență polivalența cercetărilor de chimie fizică, a căror aplicabilitate în economia națională a fost reliefată odată în plus cu această ocazie. Legătura dintre Centrul de chimie fizică și producție a fost oglindită în modul cel mai fidel de cele 17 lucrări prezentate, care sînt orientate spre rezolvarea unor teme majore sau prioritare. În cadrul acestor cercetări, conform prevederilor contractuale, sînt soluționate probleme de însemnătate economică reală, iar rezultatele cercetărilor sînt valorificate imediat sau ulterior, pentru dezvoltarea și întărirea economiei naționale, prin modernizarea și perfecționarea unor procese tehnologice, prin mărirea competitivității produselor noastre pe piețele externe. Tematica dezbătută s-a referit la probleme ca:

— obținerea feritelor printr-o nouă metodă, a oxizilor fin divizați din halogenuri volatile;

— studiul fotoproceselor ce au loc în molecula de clorofilă A;

— studiul termochimic al unor substanțe folosite în tehnologiile moderne, precum și studiul termodinamic al conversiei metanului cu bioxid de carbon;

— caracterizarea fizico-chimică și comportarea anozilor de la electroliza aluminiului, precum și a unui nou tip de electrolit pentru electroliza clorurii de aluminiu. Ambele teme prezintă un deosebit interes;

— studii cinetice privind limitele de explozie a vinilacetilenei în amestec cu oxigen și azot, precum și oxidarea selectivă a propenei la acroleină;

— aspecte privind realizarea și aplicarea traductorilor termosensibili la aeronave;

— cercetări privind depoluarea catalitică a apelor reziduale din industria coloranților în vederea protecției mediului înconjurător;

— procesele de electrod și electrochimia aplicată au fost reprezentate prin studii privind aplicarea voltametriei de stripping anodic la dozarea microimpurităților cationice, utilizarea electrozilor poroși la pile de combustie, aplicarea protecției catodice la navele maritime și coroziunea unor aliaje înalt-aliate în diferite medii de reacție;

— aplicarea metodelor cromatografice la caracterizarea unor solvenți de extracție folosiți în industria acetilenei, precum și în analiza medicamentelor.

Discuțiile pe marginea lucrărilor prezentate au fost purtate la un înalt nivel științific și tehnic, și au condus la concluzii utile pentru orientarea în continuare a activității de cercetare în Centrul de chimie fizică.

D. I. MARCHIDAN

ROMANO CIUPE
EMIL FĂGĂRĂȘAN
LEONTIN POP

Contribuții la determinarea gaz-cromatografică a clorurii de vinil din aer

D.C. 543.544:547.322.32

The paper describes a rapid gas-chromatography system for the determination of vinyl chloride in the air by using the thermic desorption from the active carbon directly in the apparatus by two techniques. The confirmation of the component has been made by mass spectrometry. The sensibility of the system has been tested up to 0.05 ppm.

Prezentă în atmosfera de lucru în cantități suficiente, clorura de vinil (monomer CVM) materie primă de bază pentru fabricarea policlorurii de vinil este asociată cu producerea angiosarcomului hepatic [4, 6, 10, 12], a altor afecțiuni hepatice [2, 3, 5, 18] și acroosteoliză profesională cu sindrom Raynoud [1, 7—9, 13—15, 19—21, 25,26].

Reproducerea efectului carcinogenic la animale de experiență [16, 17, 27], mutagenitatea experimental obținută [23], precum și studiile epidemiologice lărgite [22, 24] au impus o atenție deosebită în acceptarea CVM-ului ca poluant al atmosferei și chiar al alimentelor. Evoluția cunoștințelor despre toxicitatea acestui compus a dus la o perfecționare continuă a metodelor de determinare a acestuia din aer și în diferite medii [28].

Inițial în anul 1950 determinările de CVM din aer se efectuau în urma colectării pe silicagel a probelor, arderea și determinarea clorului după Volhard [29].

Determinările prin analizoare de conductibilitate [30] — și spectrometrie în infraroșu [31], au premers actualelor metode prin cromatografie în fază gazoasă sau tehnicii de analiză prin cuplarea cromatografiei în fază gazoasă cu spectrometria de masă [35, 36, 39].

Sistemele de analiză pentru determinarea concentrației CVM-ului în aer se pot diviza în sisteme cu concentrarea conținutului de componenți și prin injecție directă corespunzătoare unor tehnici de recoltare a probelor, specifice.

Metodele gaz-cromatografice, care utilizează concentrarea acestora se bazează în principiu pe trei tehnici:

— adsorbția probelor gazoase pe adsorbanți solizi (cărbune activ, Tenax GC) urmată de desorbția cu solvent [32, 33];

— adsorbția probelor gazoase pe adsorbanți solizi și desorbția termică;

— dizolvarea probelor solide în solvent urmată de analiză [38];

— tehnica „head space" pentru determinări din soluții și pulberi [36].

Metoda utilizată în lucrarea de față se bazează pe determinarea gaz-cromatografică a probelor de aer adsorbite pe cărbune activ, în urma desorbției termice directe. Pentru identificare și etalonare s-a utilizat etalonul de clorură de vinil și spectrometria de masă, cuplată la gaz-cromatograf.

Partea experimentală

Recoltarea probelor s-a efectuat prin aspirarea a 800 ml aer (cu seringa Gujon) printr-un tubușor de sticlă de ∅ = 5 mm și lungimea de 80 mm, având o zonă centrală de 2 cm umplută cu 0,3—0,4 g cărbune activ granulat SERVA (Carborafin 5250). Desorbția probelor recoltate s-a efectuat direct prin legarea tubușorului prin intermediul unui ventil bypass la gaz-cromatograf și încălzirea lui la 350—380°C timp de două min cu un cuptoraș cilindric electric, atașat la un autotransformator reglabil ART — 8.

Această desorbție termică pentru identificări calitative și cantitative prin spectrometrie de masă s-a putut realiza prin intermediul unei piese auxiliare independente (fig. 1), în care s-a transferat cărbunele activ cu proba respectivă adsorbită, dislocarea componentelor desorbite în aparat, efectuîndu-se cu o seringă etanșă tip Elyan — Eva de 2 cm^3, în care s-a aspirat gaz-purtător. Piesa este prezentată schematic în figura 1.

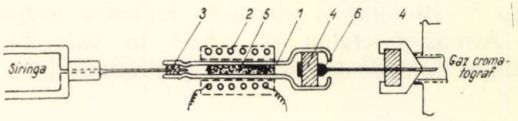


Fig. 1. Piesă auxiliară pentru desorbția probelor adsorbite pe cărbune activ:

1 — tubușor de sticlă; *2* — cuptor electric tubular; *3—4* — membrană cauciuc siliconic; *5* — cărbune activ granulat; *6* — ace seringă.

Condiții de lucru și aparatură

Determinările cantitative s-au efectat pe aparatul Carlo-Erba GD ACI, utilizînd parametrii din figura 2.

Identificare

Aparat: Gaz-cromatograf — masspectrometru: Varian MAT 111
Coloana: din oțel 1,5 m., 4×2 mm
Faza staționară: SE-30, 3% Supelcoport 0,125—0,150 mm.
Detector: EID — detector cu impact de electroni 20 eV
Temperatura coloanei: 80°C
Temperatura din separator: 175°C
Temperatura sursei de ioni: 230°C
Temperatura din injector: 110°C
Potențialul de ionizare: 80 eV

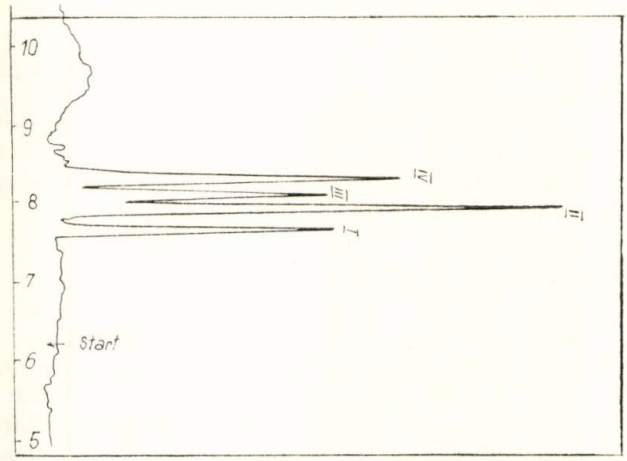


Fig. 2. Coloana: din oțel de 6 × 4 mm diametru, 5 m. Faza staționară: Carbowax 1500, 0,4% pe Chromosorb W — 0,100—0,125 mm.: în amestec 1:1 cu ciclohexandimetanol succint 5% pe Chromosorb W—0,125—0,150 mm.

Temperatura coloanei: 150°C. Temperatura detectorului: 250°C. Temperatura vaporizatorului 250° C. Gaz purtător: Azot — 3,0 atm., 28 ml/min. Atenuare: $10^2/_8$.

Voltajul acceleratorului de ioni: 0,82 KV.
Atenuare G, C.: 32
Viteză baleaj: 100 u/s
Înregistrator: 25 cm/s
Heliu: 10 ml/min.

Prepararea soluțiilor standard de CVM a fost efectuată prin dizolvarea unei cantități de aproximativ 100 mg CVM (cîntărire în 12 ml etanol, barbotare 5—10 min) și ulterior diluarea convenabilă [35]. Atmosfera-etalon s-a creat în vase închise ținîndu-se cont de temperatură și presiune [37].

Interpretarea rezultatelor și concluzii

Utilizarea sistemului de desorbție prin adaptare la by-pass, cît și al celui independent cu seringă avînd un volum mort considerabil, necesită dimensionarea

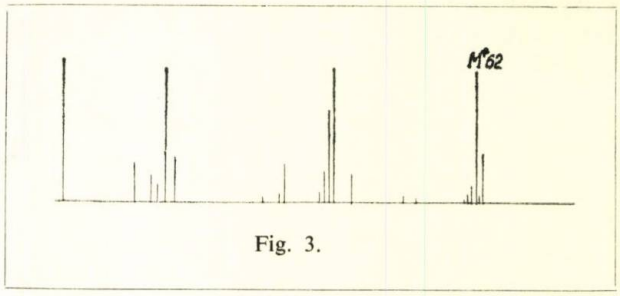


Fig. 3.

coloanei de separare gaz-cromatografică, pentru a nu fi afectată rezoluția.

În atmosfera de lucru a unei uzine prelucrătoare de PVC au fost evidențiate prin această tehnică patru compuși majori (fig. 2) dintre care, CVM-ul [1] cu timpul de reținere de 3 min. Confirmarea acestuia s-a efectuat prin etalon la gaz-cromatograf, utilizîndu-se sistemul cuplat GC-Spectrometru de masă. S-a obținut spectrul de masă reprezentat în figura 3, ionii formați fiind redați în tabelul 1.

Tabelul 1

ABUNDENȚA RELATIVĂ (M62) DIN SPECTROGRAMA DE MASĂ MVC

m/e	Abundența relativă, %
60	5,3
61	8,1
62	100,0
63	4,5
64	31,4
65	0,7

CVM-ul prezintă doi ioni majori moleculari în raportul 1:3 pentru ^{37}Cl (m/e64) și ^{35}Cl(m/e62); aceștia apar la concentrații mai mari de 80 μg/ml CVM (circa 400 ng injectați). Utilizarea unui singur ion m/e62 CVM poate confirma aproximativ 50 ng/ml CVM (circa 0,25 ng injectați) [35].

Reproductibilitatea sistemului de recoltare-determinare este ilustrată în tabelul 2.

Tabelul 2

REPRODUCTIBILITATEA SISTEMULUI DE ADSORBȚIE — DESORBȚIE PE CĂRBUNE ACTIV* A UNEI CANTITĂȚI CUNOSCUTE DE MVC, UTILIZÎND SISTEMUL PRIN SOLVENT: ALCOOL ETILIC

μg/ml	Înălțimea vîrfului, mm		Număr determinări
	media	extreme	
10	92	89—95	6
1	70	68—73	6
0,1	41	39—42	6
0,05	8	10— 7	6

* Utilizarea sistemului cu by-pass.

Metoda descrisă se caracterizează prin rapiditatea în execuție și o recoltare ușoară în diverse locuri de muncă greu accesibile. Prin faptul că prin desorbția probelor de pe cărbune activ, acesta se activează,

devine utilizabil pentru o nouă recoltare. Tubuşoarele se păstrează închise cu dopuri confecţionate din tuburi de polietilenă şi perle de sticlă.

Determinările efectuate la Întreprinderea de materiale de construcţii-Turda, secţia polimeri, au relevat valori medii de 5,2 mg/m³.

Utilizînd la desorbţie aproximativ 2 ml gaz, rezultă o posibilitate de concentraţie a componentelor de aproximativ 400 ori. Sistemul preconizat, este utilizabil şi la determinări de CVM din material finit, introducînd în tubuşoare în locul cărbunelui activ, materialul supus analizei (folii, granule etc.) şi încălzind la o temperatură inferioară descompunerii materialului respectiv, precum şi la determinări de substanţe volatile din amestecuri cu medii solide sau lichide (hidrocarburi din sol, alcool din sînge etc.).

Bibliografie

1. Lange, C. E., Jühe, S., Veltman, G., Int. Arch. Arbeitsmed., 32, 1974, p. 1.
2. Suciu, I., Drejman, I., Valoskai, M., Med. Lav., 58, 1967, p. 261.
3. Puskin, G. A., Sov. Med. 28, 1965, p. 132.
4. Creech, J. L., Johnson, M. N., J. Occup. Med. 16, 1974, p.150.
5. Polakoff, L. P., Lapp, L. N., Reger, R., Arch. Environ. Health 1975, p. 269.
6. Falk, H., Creech, J. L. Jr., Health, C. W., s.a., J.A.M.A. 1974, p. 230.
7. Preston, B. J., Lloyo, K. J., Graingerr, G., Proc. Ray. Soc. Med. 69, 1976, p. 284.
8. Cordier, J. M., Fievez, C. M., Lefevre, M., Sevrin, A., Med. Trav. 4, 1966, p. 3.
9. Pittom, Andrey L., Chemistry and Ind. 20 sept. 1975.
10. Lee, F. I., Harry, D. S., Lancet, 1974, p. 1323.
11. * * *, British Med. Journal 1, 1974, p. 590.
12. Stewart, J. D., Williams, D. M. J., Mc. Lachlan M., S. F. J. of Soc. and Occ. Med. 25, 1975, p. 103.
13. Jühe, S., Lange, C. E., Dtsch. med. Wochenschr. 97, 1922 1972, p. 1922.
14. Dinman, B. D., Cook, W. A., Whitehouse, W. M., Magnuson, H. J., Ditcheck, T., Arch. Environ. Hlth. 22, 1971, p. 61.
15. Harris, D. K., Adams, W. G. F., Brit. Med. L. 3, 1967, p. 712.
16. Viola, P. L., Bigotti, A., Caputo, A., Cancer Res. 31, 1971, p. 516.
17. Maltoni, C, Chem. Eng. News., 1974, p. 16.
18. Kramer, C. G., Am. Ind. Hyg. Ass. J. 33, 1972, p. 19.
19. Esch van, G. J., Van Logten, Toxicology 4, 1975, p. 1.
20. Kind, B., Hornstein, O. P., Dtsch. med. Wochschr. 100, 1975, p. 1001.
21. Wilson, R. H., McCormick, W. E., Tatum, C. F. s.a. J.A.M.A. 201, 1967, p. 577.
22. Tabershaw, I. R., Gaffey, W. R., J. Occup. Med. 16, 1974, p. 509.
23. Bartsch, H., Malaveillec., Montesano R., Int. Cançer, 15, 1975, p. 429.
24. Von I. Elster, Schmidt, K., Zeit. Arbeitsmed. 1972, p. 3.
25. Silvia Gabor, Mina Radu, Preda, N., ş.a., Igiena 13, 1964, p. 409.
26. Silvia Gabor, Raucher C., Probleme de protecţia muncii şi de morbiditate specifică profesională în industria chimică din regiunea Bacău, 1965, p. 89.
27. Torkelson, T. R., Oyen, F., Rowe, V. K., Am. Ind. Hyg. Ass. J. 22, p. 354.
28. Ott, M. G., Holder, B. B., Langer, R. R., Benjamin, P. D., Arch. Environ. Health 31, 1975, p. 333.
29. Peterson, J. E., Hoyle, H. R., Schneider, E. J., Am. Ind. Hyg. Assoc. Quart 17, 1956, p. 429.
30. *** Ind. Health and School of Public Health, Univ. of Michigan; 1956, p. 96.
31. Baretta, E. D., Stewart, R. D., Mutchller, J. E., Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 30, 1969, p. 537.
32. Myers, S. A., Quinn, J. H. Zook, W. C., Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 36, 1975, p. 332.
33. Fraust, C. L., Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 36, 1975, p. 278.
34. Ives, F. N., J. Aoac 58, 457 1975, p. 457.
35. Williams, D. T., Miles, W. F., J. AOAC 58, 1975, p. 272.
36. Berens, A. R., 168 th. National Meeting, Am. Chemical Soc., 1974.
37. Ravey, M., Klopstock, J., J. of Chromatog. Sci. 13, 1975, p. 553.
38. Breder, V. C., Dennison, J. L., Brown Margarete, J. AOAC 58, 1975, p. 1214.
39. Chaigneau M., Ann. pharm. françaises, 33, 1975, p. 401.

* * *

brevet

COPOLIMERI TERNARI MODACRILICI ŞI PROCEDEU DE OBŢINERE A ACESTORA

Brevet R.S.R. nr. 61473

Invenţia se referă la copolimeri ternari modacrilici şi la un procedeu de obţinere a acestora.

Copolimerii ternari modacrilici, conform invenţiei, sînt constituiţi din 58—62 p. gr. acrilonitril, 35—36 p. gr. clorură de viniliden, cu formula generală:

$$CH_2 = C(R_1)(Cl)$$ (în care R_1 = H, Cl, $COOCH_3$, $COOC_2H_5$, $-CH_2Cl$, $COOC_3H_7$, $COOC_4H_9$).

şi 1—3 p. gr. N-vinilcaprolactamă;

Ei se obţin prin polimerizarea monomerilor în emulsie apoasă în mediu de argon şi în prezenţă de $Na_2S_2O_8$ şi $Na_2S_2O_5$ la temperatura de circa 40°C şi prezintă următoarele avantaje: au hidrofilie mărită; rezistenţă chimică mărită; se obţin cu productivitate îmbunătăţită.

Dosar nr. 73779
Data înregistrării: 8.02.1973
Data publicării: 10.10.1976
Int. Cl.²: C 08 F 15/18
Cl.: 39 c, 25/05

Autori:
Ing. Nicolaie Cobianu
Ing. Sorin Vasilescu
Ing. Constantin Boghină
Ing. Bogdan Mărculescu
Gheorghe Măciucă
Cornel Cincu
Ion Negru
Ing. Carmen Iacob
Ing. Iulia Amălinei

Titular:
Combinatul de fibre sintetice, Săvineşti.

TULIU SIMONESCU
ANA SÎRBU

Caracterizarea culorii la indicatorii acido-bazici

D.C.543—43

The chromatic co-ordinates, the dominant wavelength and the colorimetric purity of indicators such as methyl red, methylorange, alizarin sodium sulphonate, bromethymol blue, rosolic acid, phenol red and neutral red are presented for different *p*H values of the turning interval. The paper also contains the curves of the colour exchange for the above-mentioned indicators. Approximate estimations concerning the quality of the colour exchange are being made from the colour curves.

În titrările volumetrice, culorile indicatorilor înainte şi după punctul de viraj, menţionate de unii autori, diferă între ele. Pentru a înlătura factorul subiectiv în aprecierea virajelor indicatorilor, s-a propus descrierea culorii acestora prin coordonatele tricromatice cuprinse în sistemul tricromatic C.I.E. (1931).

Culorile unor indicatori acido-bazici şi metalocromici au fost caracterizate atît prin sistemul cromaticităţii substractive [1—5] cît şi prin sistemul cromaticităţii complementare [6].

În unele lucrări s-au cercetat amestecurile unor indicatori [2, 7] şi s-a făcut un studiu comparativ al diferitelor metode utilizate în calcularea coordonatelor cromatice [8].

Ca măsură a sensibilităţii modificării de culoare a indicatorilor a fost propusă noţiunea de „discriminare specifică de culoare" (SCD) [9, 10].

Sistemul tricromatic C.I.E. (1931) propune pentru caracterizarea culorii trei stimuli de bază: X, Y, Z, dintre care Y exprimă luminozitatea, iar X şi Z — senzaţia de culoare. Coordonatele cromatice x, y se calculează din aceşti stimuli cu ajutorul relaţiilor:

$$x = X/X + Y + Z \qquad y = Y/X + Y + Z$$

Stimulii X, Y, Z se calculează fie din spectrul de transmisie, (în cazul coordonatelor reale), fie din spectrul de absorbţie (în cazul coordonatelor complementare) pentru domeniul vizibil.

Pe lîngă sistemul tricromatic, culorile se pot reprezenta şi printr-un sistem monocromatic rezultat prin amestecul unei culori spectrale cu albul standard. În acest sistem, o culoare este caracterizată prin nuanţă spectrală şi saturaţie. Nuanţa se exprimă prin lungimea de undă dominantă λ_d, iar saturaţia — prin puritatea colorimetrică p_c.

În lucrarea de faţă sînt prezentate coordonatele cromatice ale unori indicatori acido-bazici pentru diferite valori de *p*H ale intervalului de viraj.

S-au ales trei indicatori dintre cei mai utilizaţi în volumetrie (roşu de metil, metilorange, alizarin sulfonatul de sodiu) şi patru indicatori care au intervalul de viraj îngust şi în jurul *p*H-ului 7 (albastru de bromtimol, acidul rozolic, roşu de fenol şi roşu neutral).

Curbele de transmisie au fost trasate cu spectrofotometrul V.S.U.-2, iar diferitele valori ale *p*H-ului s-au realizat cu amestecuri-tampon [11].

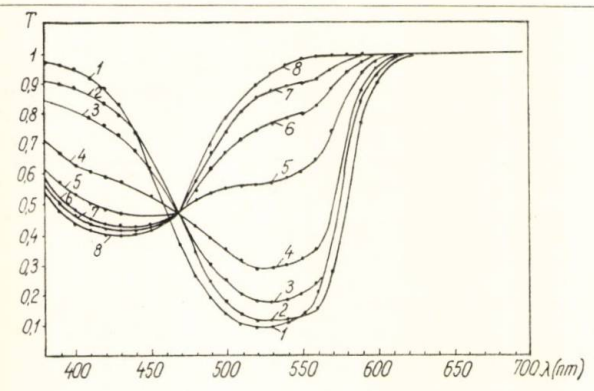


Fig. 1. Curbele de transmisie ale roşului de metil: $c = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ M; $d = 1$ cm. Valorile *p*H ale curbelor: 1—2,2; 2—3,98; 3—4,5; 4—5; 5—5,5; 6—5,8; 7—6,2; 8—7,2.

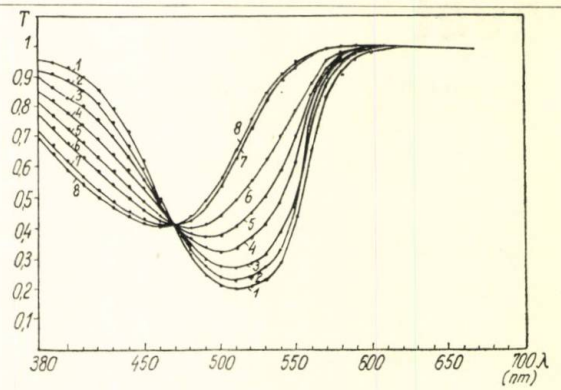


Fig. 2. Curbele de transmisie ale metiloranjului: $c = 1{,}6 \cdot 10^{-4}$M; $d = 1$ cm. Valorile *p*H ale curbelor: 1—2,2; 2—2,8; 3—3,1; 4—3,4; 5—3,7; 6—4; 7—5; 8—6,2.

Din curbele de transmisie s-au calculat prin metoda ordonatelor ponderate [12] coordonatele cromatice şi factorul de luminanţă Y, iar din valorile coordonatelor cromatice s-au calculat lungimea de undă dominantă λ_d şi puritatea colorimetrică p_c [13].

Roşu de metil (chinoin) şi metiloranjul-chemapol), sînt indicatori azo cu intervalul de viraj în domeniul acid. Curbele de transmisie pentru cei doi indicatori sînt prezentate în figurile 1 şi 2.

La roşu de metil maximul de absorbţie al formei nedisociate este deplasat spre valori mai mari ale lungimii de undă (530 nm faţă de 510 nm), ca urmare a înlocuirii grupării sulfonice cu gruparea carboxil.

Coordonatele cromatice x, y lungimea de undă dominantă şi puritatea colorimetrică sînt prezentate în tabelul 1 pentru roşu de metil şi în tabelul 2 pentru metiloranj.

Curbele de transmisie ale alizarinsulfonatului de sodiu (chemapol) sînt prezentate în figura 3.

Tabelul 1

ROŞU DE METIL

pH	Y	x	y	λd	p_c
2,2	40,59	0,386	0,231	–507,40	0,2819
3,98	38,64	0,375	0,222	–512,91	0,2613
4,5	44,45	0,377	0,247	–505,82	0,2297
5	52,74	0,380	0,288	–496,88	0,1696
5,5	71,33	0,377	0,346	587,98	0,3337
5,8	82,88	0,373	0,373	579,32	0,4186
6,2	89,42	0,367	0,387	575,35	0,4456
7,2	94,27	0,366	0,399	573,29	0,4744

Tabelul 2

METILORANJ

pH	Y	x	y	λd	p_c
2,2	60,48	0,386	0,290	–496,12	0,1711
2,8	64,72	0,385	0,305	–493,58	0,1526
3,1	66,05	0,385	0,313	–492,77	0,1392
3,4	70,41	0,385	0,329	597,15	0,2898
3,7	74,27	0,384	0,346	589,85	0,3435
4	79,51	0,382	0,362	583,66	0,4070
5	87,46	0,377	0,385	577,69	0,4673
6,2	88,33	0,372	0,386	576,54	0,4269

Tabelul 3

ALIZARINSULFONATUL DE SODIU

pH	Y	x	y	λ_d
4	93,58	0,359	0,394	572,36
4,5	88,20	0,362	0,386	574,42
5,1	77,44	0,372	0,369	580,17
5,5	63,97	0,381	0,344	589,46
6,5	48,82	0,383	0,301	—494,64
7,18	43,16	0,388	0,286	—496,77
8,53	39,63	0i387	0,277	—498,30
9	37,38	0,371	0,260	—501,75

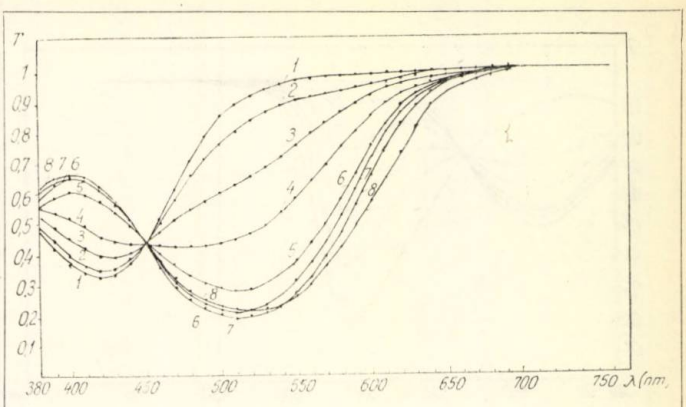


Fig. 3. Curbele de transmisie ale alizarinsulfonatului de sodiu:

$c = 1{,}1 \cdot 10^{-4}$M; $d = 1$ cm. Valorile pH ale curbelor: 1—4; 2—4,5; 3—5,1; 4—5,5; 5—6,5; 6—7,18; 7—8,53; 8—9.

Schimbul de culoare este de la galben (curba *1*, *2*) prin roşu violet (curba *5*, *6*) la violet, curba (*7*, *8*). Coordonatele cromatice x, y şi lungimea de undă dominantă sînt prezentate în tabelul 3.

Roşu de fenol (chemapol) şi roşu neutral (U.R.S.S.) sînt doi indicatori care au acelaşi interval de viraj de la pH = 6,8 la pH = 8. [14], însă sînt de culoare opusă.

Curbele de transmisie sînt prezentate în figurile 4 şi 5.

Coordonatele cromatice x, y, lungimea de undă dominantă λ_d şi puritatea colorimetrică p_c sînt prezentate în tabelele 4 şi 5.

Tabelul 4

ROŞU DE FENOL

pH	Y	x	y	λ_d	p_c
5,9	96,14	0,347	0,373	572,86	0,3432
6,7	92,45	0,346	0,365	574,62	0,3184
7,1	86,52	0,345	0,351	578,06	0,2620
7,5	74,67	0,344	0,322	–489,56	0,0582
7,8	69,43	0,341	0,303	–497,13	0,0714
9	51,75	0,328	0,235	–541,73	0,1098

Tabelul 5

ROŞU NEUTRAL

pH	Y	x	y	λd	p_c
5,91	50,35	0,358	0,270	–506,32	0,1535
6,8	64,81	0,363	0,317	608,29	0,1729
7,11	69,44	0,369	0,336	591,17	0,2697
7,5	76,70	0,373	0,360	582,55	0,3756
7,8	81,65	0,374	0,372	579,72	0,4182
9	85,60	0,372	0,378	578,06	0,4321

Albastru de bromtimol (BDH) un indicator sulfonftaleinic la fel ca şi roşu de fenol, are curbele de transmisie prezentate în figura 6.

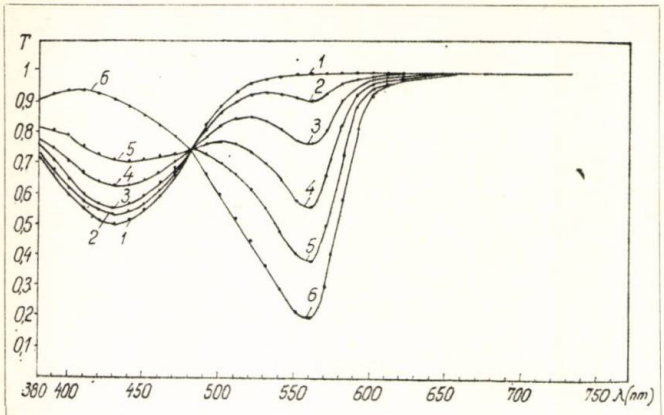


Fig. 4. Curbele de transmisie ale roşului de fenol:
$c = 1{,}4 \cdot 90^{-5}$M; $d = 1$ cm. Valorile pH ale curbelor: 1—5,9; 2—6,7; 3—7,1; 4—7,5; 5—7,8.

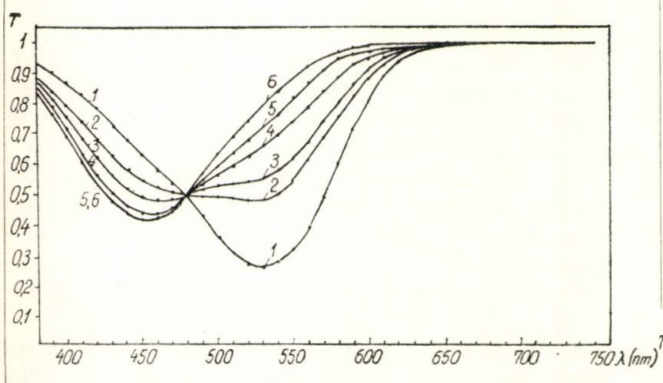


Fig. 5. Curbele de transmisie ale roşului neutral:
$c = 2{,}2.10^{-5}$M; $d = 1$ cm. Valorile pH ale curbelor: 1—5,91; 2—6,8; 3—7,11; 4—7,5; 5—7,8; 6—9.

Introducerea halogenilor în poziţiile 3,3′ determină o închidere a culorii pentru forma disociată astfel că virajul este de la galben la albastru.

Coordonatele cromatice x, y, lungimea de undă dominantă λ_d şi puritatea colorimetrică p_c sînt prezentate în tabelul 6.

Tabelul 6

ALBASTRU DE BROMTIMOL

pH	Y	x	y	λd	p_c
5,7	88,36	0,350	0,381	572,25	0,3771
6,2	85,25	0,340	0,363	572,67	0,2893
6,6	76,30	0,318	0,351	563,06	0,1530
7	65,76	0,286	0,321	494,38	0,1043
7,4	58,02	0,256	0,293	486,30	0,1671
8	55,27	0,239	0,274	483,69	0,2003

Acidul rozolic (chemolimpex) sau metilaurină este un indicator trifenil metanic cu intervalul de viraj cuprins între pH 6,8—8. Curbele de transmisie ale indicatorului sînt prezentate în figura 7.

De menţionat la acest indicator este că stabilitatea culorii în mediul puternic alcalin este mică.

Tabelul 7

ACIDUL ROZOLIC

pH	Y	x	y	λ	p_e
5,5	91,63	0,338	0,342	578,97	0,2665
6,5	85,26	0,346	0,337	584,77	0,2086
7,1	68,30	0,362	0,310	–493,18	0,1053
7,5	55,69	0,378	0,282	–498,22	0,1738
7,8	50,50	0,394	0,274	–498,22	0,2217
9	43,34	0,449	0,284	–494,66	0,3231

Coordonatele cromatice x, y, lungimea de undă dominantă şi puritatea colorimetrică sînt prezentate în tabelul 7.

Cu ajutorul coordonatelor cromatice s-au construit pentru cei şapte indicatori curbele trecerilor de culoare în diagrama culorii C.I.E. din figura 8.

Lungimile curbelor din diagrama culorii ne permit să facem aprecieri aproximative şi comparative privind calitatea virajelor indicatorilor.

Astfel, dintre cei trei indicatori, metiloranj, roşu de metil, alizarinsulfonat de sodiu, care au intervalul de viraj în domeniul acid şi pot fi utilizaţi la neutralizarea unei baze slabe cu un acid tare sau a unui

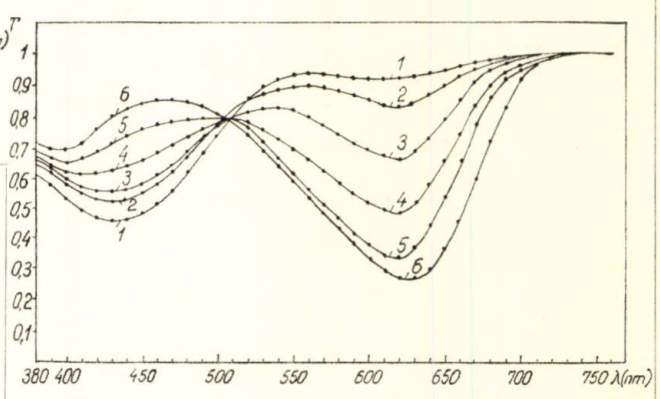


Fig. 6. Curbele de transmisie ale albastrului de bromtimol:
$c = 1{,}6.10^{-5}$ M; $d = 1$ cm. Valorile pH ale curbelor: 1—5,7; 2—6,2; 3—6,6; 4—7; 5—7,4; 6—8.

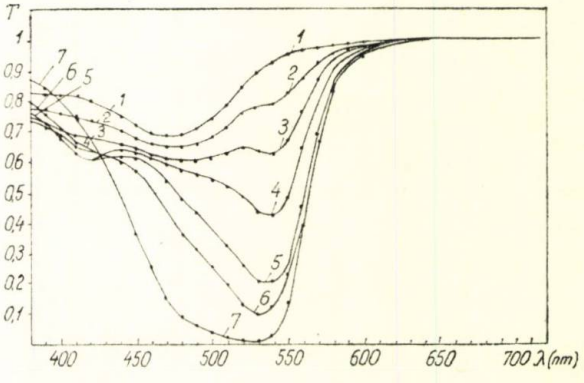


Fig. 7. Curbele de transmisie ale acidului rozolic:
$c = 1{,}6 \cdot 10^{-4}$M; $d = 1$ cm. Valorile pH ale curbelor: 1—5,5; 2—6,5; 3—7,1; 4—7,8; 5—7,5; 6—9.

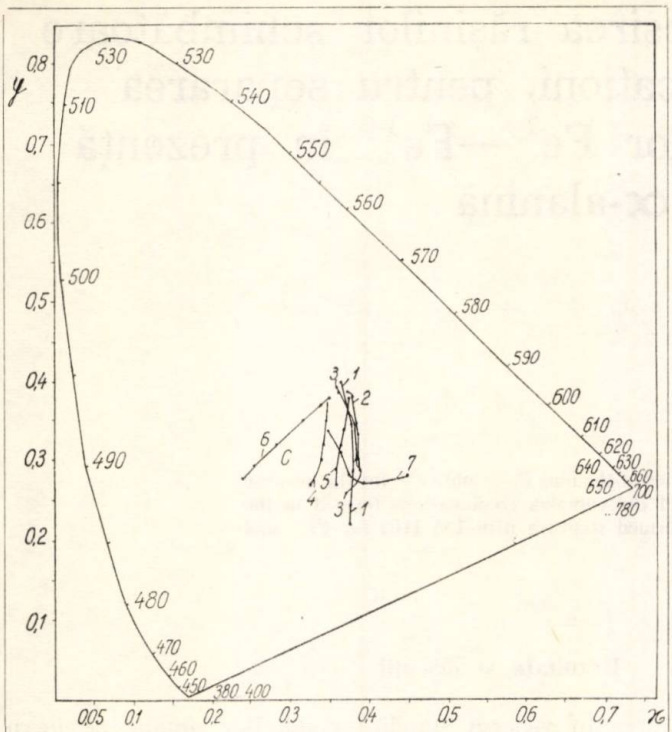


Fig. 8. Diagrama culorii C.I.E. Curbele schimbului de culoare:

1 — roşu de metil; *2* — metiloranj; *3* — alizarinsulfonatul de sodiu; *4*—roşu de fenol; *5* — roşu neutral; *6* — albastru de bromtimol; *7*—acidul rozolic.

acid tare cu o bază tare, roşu de metil are curba schimbului de culoare cea mai lungă, deci este cel mai bun din punct de vedere coloristic.

Comparînd curbele trecerilor de culoare ale celorlalţi patru indicatori, cu valori apropiate ale intervalului de viraj şi grupate în jurul *p*H-ului 7, folosiţi la titrarea unui acid tare cu o bază tare, se poate aprecia că bromtimolul are virajul superior, deoarece curba culorilor traversează punctul alb *C*, culoarea înainte şi după viraj fiind aproape complementară.

Acidul rozolic, deşi din punctul de vedere al intervalului de viraj (*p*H = 6,8—8) pare a fi un indicator bun, poziţia curbei de culoare ne indică un viraj inferior celorlalţi trei indicatori (galben roşietic—roşu gălbui).

Bibliografie

1. King, J., Analist, 77, 1952, p. 742.
2. Clark, W. M., Van Wyk, K. I., J. Am. Chem. Soc., **69**, 1974, p. 1296.
3. Kotrly, S. şi Vytras K., Sb. ved. praci, Vysoká Škola chem. technol., Pardubice, **19**, 1969 I, p. 21.
4. Kotrlý, S., Vytřas, K., Oharek J. şi Vondrušková, E., ibid., **22**, 1970 I, p. 19.
5. Zharadnicek, M., Subert, I., Acta Fac. Pharm., Univ. Comeniana, **19**, 1970, p. 53—72.
6. Reilley, C. N., Flascha, H., Laurent, S. şi Laurent, B., Anal. Chem., **32**, 1960, p. 1219.
7. Reilly, C. N., Smith E. M., Anal. Chem., **32**, 1960, p. 1233.
8. Kotrlý, S. şi Vytřas, K., Talanta, **18**, 1971, p. 253.
9. Bhuchar, V. M. şi Das, S. R., J. Opt. Soc. Am., **54**, 1964 p. 817—820.
10. Bhuchar, V. M., Kukreja, V. P. şi Das, S. R., Anal. Chem., **43**, 1971, p. 1847.
11. Lurie, Ju. Ju., Îndreptar de chimie analitică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1970.
12. Wright, W. D., The Measurement of Colour, ediţia 3-a. Ed. Hilger & Watts, London, 1958, p. 118.
13. * * * S.T.A.S. 6880—74., L. 02.
14. Kolthoff, I. M., Rosenblum, C., Acid-Base Indicator, The Meemillan Company, New-York, 1937, cap. 5.

* * *

brevet

COMPOZIŢIE DE CAUCIUC PENTRU BANDA DE RULARE A ANVELOPELOR COLORATE DE BICICLETĂ

Brevet R.S.R. nr. 62150

Invenţia se referă la o compoziţie de cauciuc pentru banda de rulare a anvelopelor colorate de bicicletă. În scopul creşterii rezistenţei la abraziune în exploatare şi a rezistenţei la acţiunea agenţilor atmosferici, compoziţia este alcătuită din următorii componenţi;

40—600 p. gr. cauciuc natural, 40—60 p. gr. cauciuc butadien-alfa-metilstirenic pentru articole colorate, 4—6 p. gr. oxid de zinc, 2—4 p. gr. acid stearic, 1—3 p. gr. ceruri parafinice, 15—40 p. gr. silice activă sau caolin activ, 2—5 p. gr. bioxid de titan, 1—2 p. gr. benzofuran, 1—2 p. gr. N-ciclohexilbenztiazolsulfenamidă, 0,1—0,3 p. gr. tetrametiltiuramdisulfură, 0—1 p. gr. N-nitrozoparafenilendiamină, 1—3 p. gr. sulf, 3—5 p. gr. colorant pentru articole de cauciuc.

Pentru realizarea unor compoziţii cu plasticitate corespunzătoare unei prelucrări optime, plasticitatea cauciucului utilizat nu trebuie să depăşească 60 unităţi ML (1 + 4) 100°C la aparatul Mooney.

Compoziţia prezintă avantaje prin faptul că asigură anvelopelor rezistenţă la acţiunea agenţilor atmosferici, şi la uzură îmbunătăţite. De asemenea, creşte lipiciozitatea la confecţia anvelopelor colorate de bicicletă pe baza acestei compoziţii.

Dosar nr. 78971
Data înregistrării: 28.05.1974
Data publicării: 20.11.1976

Int. Cl.[2]: C 08 L 19/00
Cl.: 39 b, 4/01

Autori:

Ing. Tănase Volintiru
Ing. Veaceslav Ababi
Ing. Constantin Drăguş
Ing. Boris Mehr

Titular:

Institutul de cercetări pentru prelucrare cauciuc şi mase plastice — Bucureşti.

GRIGORE POPA
LUMINIȚA VLĂDESCU
ELENA PREDA

Folosirea rășinilor schimbătoare de cationi, pentru separarea ionilor Fe^{2+}—Fe^{3+} în prezență de α-alanină

D.C. 546.7:543.244.6

The α-alanine was used for the complexation of the ions Fe^{2+} and Fe^{3+} for the purpose of their separation. After the fixation of the complex combinations formed in the exchangers resins, the elution was performed stepwise with 1M HCl for Fe^{2+} and with 2M HCl for Fe^{3+}.

Separarea unor ioni, în diferite trepte de valență, se poate realiza în bune condiții, rapid și cu un aparataj simplu, folosind tehnica schimbului ionic.

Pentru sistemul Fe^{2+} — Fe^{3+} s-au propus, în literatura de specialitate, cîteva procedee de separare: pe rășini schimbătoare de anioni în prezență de HCl drept agent de complexare [1, 2], pe rășini schimbătoare de cationi prin eluarea ionilor Fe^{3+} cu acid oxalic și a celor de Fe^{2+} cu HCl [3], precum și în medii de solvenți micști prin eluarea de pe cationit cu un amestec de benzen — alcool *n*-butilic — HCl 33% [4].

Acidul clorhidric folosit ca agent de complexare, prezintă dezavantajul că favorizează oxidarea spontană a fierului (II) la fier (III), și introduce erori de pînă la 20%.

Ionii Fe^{2+}— Fe^{3+} au fost separați cu rezultate bune pe rășini schimbătoare de ioni în prezența unor agenți de complexare ca: *o*-fenantrolina, tiocianat de potasiu și HCl [5], soluții de fosfat, tartrat, citrat și EDTA (săruri alcaline) [6], sau α,α′-dipiridil și HCl [7].

În prezenta lucrare se propune separarea fierului în cele două trepte de valență pe baza formării unor combinații complexe de stabilități diferite, în prezență de α-alanină, ceea ce permite eluarea succesivă a fierului (II) și (III) cu HCl de concentrații diferite.

Materiale și aparate

Rășini schimbătoare de cationi puternic acide tip Merck I și Vionit CS-3.

Soluții ale ionilor Fe^{2+} și Fe^{3+} cu titru cunoscut.

Soluții de α-alanină, Complexon III, α,α′-dipiridil, acid sulfosalicilic, HCl, NH_3.

Spectrofotometru SPEKOL.

*p*H-metru MV-11S.

Determinarea cantitativă a ionilor Fe^{2+} s-a făcut spectrofotometric cu α,α′-dipiridil [8] iar a ionilor Fe^{3+} prin titrare complexonometrică cu EDTA în prezență de acid sulfosalicilic [9].

Rezultate și discuții

În vederea stabilirii condițiilor optime de lucru s-a studiat influența concentrației acidului clorhidric, asupra eluării ionilor de Fe^{2+} și Fe^{3+} fixați într-o rășină schimbătoare de cationi,[1] în prezență de α-alanină.

În acest scop, s-au trecut prin rășină probe conținînd 1 cm^3 soluție 10^{-2}M de Fe^{3+} și o cantitate de 6 ori mai mare (în moli) de α-alanină solidă. După trecerea prin coloană a 20 cm^3 soluție 10^{-2}M de α-alanină, deoarece fierul nu a apărut în efluent, s-a încercat eluarea sa cu 50 cm^3 de soluție de HCl de diferite concentrații, cuprinse între 0,5—3 M. Rezultatele sînt date în tabelul 1.

Tabelul 1

INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI DE HCl ASUPRA ELUĂRII FIERULUI (III), FIXAT ÎN RĂȘINĂ, ÎN PREZENȚĂ DE α-ALANINĂ

Conc. HCl M	Fe^{3+}	
	introdus, mg	eluat, mg
0,5	0,56	—
1,0	0,56	—
1,5	0,56	0,21
2,0	0,56	0,56
3,0	0,56	0,55

Tabelul 2

INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI DE HNO_3 ASUPRA ELUĂRII FIERULUI (III), FIXAT ÎN RĂȘINĂ, ÎN PREZENȚĂ DE α-ALANINĂ

Conc. HNO_3 M	Fe^{3+}	
	introdus, mg	eluat, mg
1,5	0,56	—
2,0	0,56	—
2,5	0,56	0,18
3,0	0,56	0,54

Datele din tabelul 1 arată că ionii Fe^{3+} sînt complet eluați la concentrații de HCl mai mari de 2 M.

Curba de eluție obținută la eluarea cu HCl 2 M este prezentată în figura 1 (*a*).

În aceleași condiții, a fost cercetată eluarea ionilor Fe^{3+} cu HNO_3 de diferite concentrații (tabelul 2).

Din tabelul 2 se vede că, în cazul folosirii acidului azotic, eluarea este totală la concentrații mai mari de 3 M. Curba de eluție obținută cu HNO_3 3 M este prezentată tot în figura 1 (*b*).

Deci este de preferat, să se folosească acidul clorhidric pentru eluarea fierului (III) fixat într-o rășină schimbătoare de cationi, în prezență de α-alanină, deoarece sînt necesare concentrații mai mici de acid și, așa cum se vede din compararea curbelor *a* și *b*, din figura 1, volume mai mici de eluent.

Aceeași cale a fost urmată și pentru stabilirea concentrației de HCl necesară pentru eluarea totală a fierului (II), fixat în cationit în prezență de α-alanină (tabelul 3).

Din datele din tabelul 3 reiese că fierul (II) părăsește cantitativ rășina cînd se folosește HCl de concentrație 1 M. Curba de eluție *c* este redată în figura 1.

Tabelul 3

INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI DE HCl ASUPRA ELUĂRII FIERULUI (II) FIXAT ÎN RĂȘINĂ, ÎN PREZENȚĂ DE α-ALANINĂ

Conc. HCl, M	Fe^{2+}	
	introdus, mg	eluat, mg
0,5	0,56	—
1,0	0,56	0,54
1,5	0,56	0,56

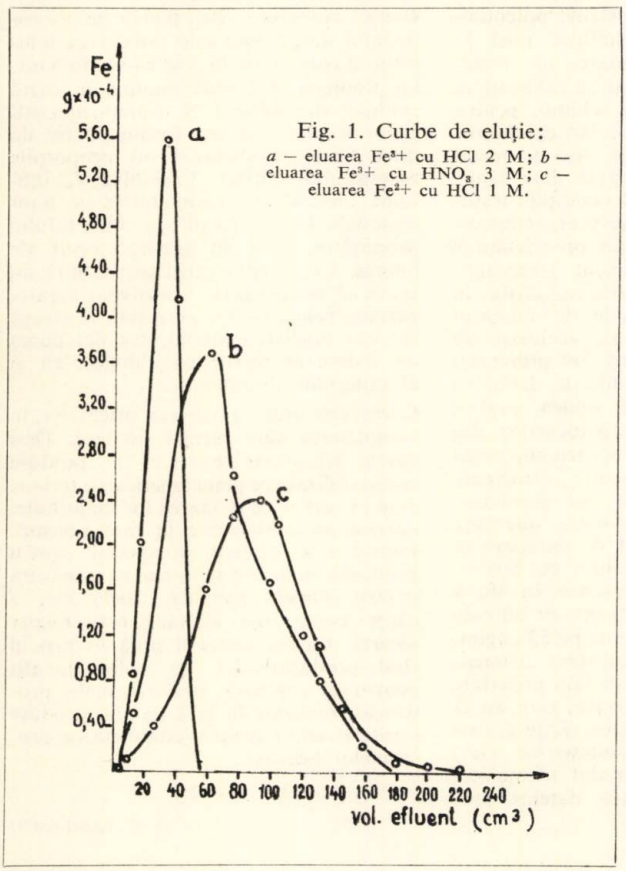


Fig. 1. Curbe de eluție: *a* — eluarea Fe^{3+} cu HCl 2 M; *b* — eluarea Fe^{3+} cu HNO_3 3 M; *c* — eluarea Fe^{2+} cu HCl 1 M.

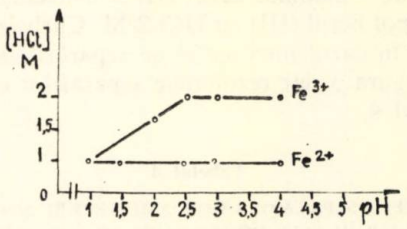


Fig. 2. Influența *p*H-ului probei asupra eluării fierului din cationit.

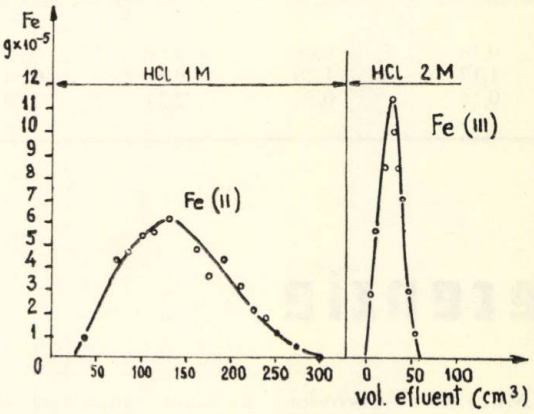


Fig. 3. Curbe de eluție pentru separarea Fe^{2+} — Fe^{3+}

Rezultă că ionii Fe^{2+} și Fe^{3+} fixați într-o rășină schimbătoare de cationi, în prezență de α-alanină ca agent de complexare, pot fi eluați succesiv cu HCl de diferite concentrații: mai întîi fierul (II) cu HCl 1 M și apoi fierul (III) cu HCl de concentrații mai mari de 2 M.

În continuare, s-a studiat influența *p*H-ului soluției de α-alanină folosită la prepararea probei, asupra eluării ulterioare a ionilor de fier fixați în cationit. După cum rezultă din figura 2, lucrînd la valori de *p*H ale soluției de probă între 1 și 4, eluarea fierului (II) se face invariabil cu HCl 1 M. Pentru eluarea fierului (III) fixat în cationit, din soluții cu *p*H cuprins între 1 și 2,5, sînt necesare concentrații crescătoare de HCl (1—2M), dar este suficient un eluant 2 M în HCl pentru *p*H-uri ale probei mai mari de 2,5. Mărirea *p*H-ului peste valoarea 5,5 este însoțită de apariția unui precipitat.

Deci, pentru a realiza o bună separare, este indicat ca fixarea ionilor în rășină să se facă din soluție de α-alanină cu *p*H cuprins între 2,5 și 4.

Pe baza rezultatelor obținute, s-a trecut la efectuarea unor separări de amestecuri sintetice, care conțineau cantități cunoscute de ioni Fe^{2+} și Fe^{3+}.

În acest scop, au fost introduse într-o coloană de sticlă de 25 cm lungime și cu diametrul de 1 cm, 4 g de rășină schimbătoare de cationi puternic acidă Vionit CS-3, peste care s-au trecut 20 cm^3 dintr-o soluție de α-alanină 10^{-2}M. Probe constituite din cantități cunoscute de ioni Fe^{2+}, α-alanină și ioni Fe^{3+}, au fost trecute prin rășină, cu viteza de 0,5 cm^3/min.

După trecerea prin coloană a 20 cm^3 de soluție 10^{-2} M de α-alanină, fierul (II) a fost eluat cu HCl 1 M și apoi fierul (III) cu HCl 2 M. Curbele de eluție obținute în cazul unei astfel de separări sînt prezentate în figura 3, iar rezultatele separărilor cantitative în tabelul 4.

Tabelul 4

REZULTATELE SEPARĂRII UNOR AMESTECURI SINTETICE DE FIER ÎN CELE DOUĂ TREPTE DE VALENȚĂ

Fe^{2+}		Fe^{3+}	
introdus, mg	eluat, mg	introdus, mg	eluat, mg
0,56	0,66	0,56	0,59
1,12	1,20	0,56	0,54
0,56	0,53	2,24	2,20

Deci, folosind ca agent de complexare α-alanina, ionii Fe^{2+} și F^{3+} pot fi separați prin eluare succesivă cu HCl 1 M și respectiv 2 M, de pe o coloană cu rășină schimbătoare de cationi. Metoda propusă este rapidă și permite separarea unor cantități mici de fier în cele două trepte de valență.

Bibliografie

1. Kraus, K. A. și Moore G. E., J. Amer. Chem. Soc., **72**, 1950 p. 5792.
2. Pollard, F. H., McOmie, F. W., Branister, A. S. și Nickless, G., Analyst, **82**, 1957, p. 790.
3. Zagorchev, B. și Balusev, B., C. R. Acad. Bulgare Sci., **14**, 1961, p. 479.
4. Ladzinska-Kulinska, H., Zeszyty Nonkowe Politechniki Lodzkiey, Chimia Z., **10**, 1961, p. 36 și 67.
5. Ruși, A. și Ionescu, S., Stud. cerc. fiz., **2**, 1963, p. 127.
6. Sagorschew, B., Chem. Anal. (Warsaw), **17**, 1972, p. 973.
7. Popa, Gr., Vlădescu, L. și Preda, E Anal. Chim. Acta (în curs de publicare).
8. Woods, S. T. și Mellon, M. G., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13 1941, p. 551.
9. Pribil, J. „Complexonii în chimia analitică", Ed. tehnică, București, 1961.

* * *

recenzie

I. MELLAN: Corrosion Resistant Materials Handbook. **Manual de materiale rezistente la coroziune.** Ediția 3-a. Ed. Noyes Data Corporation, New Jersey, S.U.A. 1976, 685 pag.

Noyes Data Corporation publică colecții de date utile pentru cei ce lucrează în industria chimică și petrochimică. Pînă în prezent s-au publicat lucrări de acest gen în domeniile: polimeri, adezivi, lacuri, produse farmaceutice, textile, industrie alimentară etc. Cartea este un memorator și a apărut ca o expresie a dezvoltării unei noi științe și anume „Știința materialelor" (Material science). Principala preocupare practică a acestei noi ramuri științifice este alegerea celui mai potrivit material, pentru utilizarea sa în anumite condiții de exploatare. Criteriul folosit pentru alegerea materialului este, în acest caz, rezistența la coroziune. Neglijînd aspectele teoretice ale procesului de coroziune, volumul de față constituie un îndreptar practic, care descrie comportarea materialelor față de diverși agenți corosivi. Trebuie menționat faptul că aici, noțiunea de coroziune este privită într-un sens foarte larg, din punctul de vedere al utilizatorului; dacă de pildă, acidul sulfuric atacă un aliaj de cupruzinc, atunci la fel de adevărat este faptul că toluenul nu poate fi păstrat într-un recipient de polistiren pe care îl dizolvă. Din punctul de vedere al unui beneficiar potențial, toluenul este un „agent corosiv" al polistirenului. Cartea conține tabele, ierarhizate pe principiul sistematizării pe tipuri de materiale anticorosive; nu este întîmplător faptul că majoritatea acestor materiale sînt polimeri, folosiți fie ca materiale de construcție propriu-zise, fie ca materiale de acoperire. Datele prezentate sînt extrase din informațiile furnizate de 95 companii producătoare de materiale anticorosive, în general polimeri; aceste date nu sînt coroborate cu alte surse bibliografice. Așadar, volumul de față este o preluare necritică, ad literam, de prospecte. Primul capitol descrie proprietățile anticorosive ale materialelor plastice. Modul de prezentare a datelor variază foarte mult în funcție de prospectul comercial consultat. Astfel pentru copolimerul ABS, mult utilizat pentru ambalaje, sînt prezentate circa 350 de substanțe potențial-corosive, de la acid sulfuric pînă la diverse produse alimentare, iar rezultatele sînt prezentate doar cu calificativul satisfăcător sau nu. În schimb, pentru alți produși marcomoleculari ca fluoropolimeri, poliamide tip nylon, rășini poliesterice etc., se prezintă date cantitative, descriindu-se atît condițiile testului (agent corosiv sau solvent, temperatură, timp) cît și variația proprietăților în urma acestui tratament (rezistență mecanică, alungire, duritate, cîștig în greutate etc.). În funcție de numărul firmelor producătoare ale aceluiași tip de material, unii polimeri sînt prezentați de mai multe ori sub diferite denumiri comerciale. Cel de al doilea capitol prezintă proprietățile cauciucurilor din punctul de vedere al coroziunii, adică al rezistenței la solvenți; principala caracteristică prezentată este gonflarea. Și aici se constată o mare diferență între volumul și gradul de detaliere al datelor prezentate; în timp ce cauciucurile tiocolice sînt descrise în două pagini, prezentarea cauciucurilor etilenă-propilenă și butil se extinde pe 53 pagini. Un al treilea capitol, intitulat „Cimenturi și mortare", descrie de fapt materiale pentru căptușeli anticorosive, care au la bază materiale polimere ca rășini epoxidice, rășini furanice, poliesterice etc.; rețetele de fabricație nu sînt formulate, ceea ce face ca utilitatea datelor prezentate să fie minimă.

În mare măsură aceste considerații sînt valabile și pentru capitolele 4 (Metale și aliaje), 5 (Sticlă și produse ceramice) și 6 (Lemn); întrucît compoziția aliajelor este un factor hotărîtor în rezistența acestora la coroziune, absența acestor date face ca probele de coroziune prezentate să aibă doar un caracter orientativ. Ni se pare însă utilă indicarea unor agenți de inhibare a coroziunii aluminiului, specifici unor anumite substanțe corosive; de pildă, hexaflorofosfatul de amoniu este indicat ca inhibitor al coroziunii în acid azotic fumans, iar tioureea și 2-fenilchinolina în cazul acidului clorhidric 1 N. Compoziția sticlelor testate este vag formulată (se dă doar tipul de sticlă și nu proporțiile amestecului inițial). Capitolul 7, intitulat „Rezistența comparativă a unor materiale de construcții", în ciuda titlului promițător, este în general lipsit de interes. La sfîrșitul cărții se prezintă un index al materialelor corosive; aceasta permite beneficiarilor potențiali să aleagă cel mai potrivit material, atît din punct de vedere al rezistenței chimice, cît și al criteriilor economice.

Cartea este utilă ca material orientativ, în completarea altor lucrări similare. Deși datele prezentate se referă la produse comercializate pe piața americană, trebuie avut în vedere că în marea lor majoritate, acestea au echivalente în țara noastră. Faptul este evident în special pentru produsele polimere și în mai mare măsură pentru aliajele metalice, sticlă etc. a căror compoziție chimică este relativ incertă. Cartea poate fi utilă în primul rînd producătorilor de polimeri, atît pentru a compara performanțele produselor realizate în țară cu alte produse similare, cît și pentru completarea prospectelor acestora.

D. S. VASILESCU

◇ ◇ ◇

QUANG TUYEN
IOAN GRECU

Complecși anionici ai Te(IV) în analiza și controlul medicamentelor.

V. Hexabromoteluraţii(IV) în analiza și controlul unor alcaloizi

D. C. 543.42.062:615·71

The obtention and physical properties of the hexabromotellurates (IV) of 12 alkaloids are described as well as the analytical applications of some of them. The recognition and dilution limit has been determined for the hexabromotellurates (IV) of cinconine, quinine, quinidine, papaverine, strychnine and brucine and the results are given of the gravimetric determinations for the same alkaloids as well as of the spectrophotometric determinations for quinine, papaverine, strychnine and caffeine.

În lucrări anterioare autorii au utilizat acidul hexacloroteluric (IV) în analiza și controlul unor alcaloizi [1] și baze organice medicamentoase [2].

Continuînd cercetările în legătură cu studiul hexahalogenoteluraţilor (IV) a unor substanţe medicamentoase, în prezenta lucrare sînt sintetizate datele experimentale obţinute de autori, privitoare la hexabromoteluraţii (IV) ai unor alcaloizi și aplicaţiile lor analitice.

Partea experimentală

Sinteză și analiză

— Acidul hexabromoteluric (IV) a fost preparat după indicaţiile lui Montgomery [3].

— Hexabromoteluraţii (IV) de alcaloizi 0,5—1 g sare a alcaloidului respectiv se dizolvă în 15—20 ml HBr 30%, apoi se adaugă, sub agitare, în porţiuni mici 10 ml soluţie de acid hexabromoteluric (IV) 38% Precipitatul format se lasă în repaus aproximativ o jumătate de oră pentru sedimentare, se filtrează și se spală de 2—3 ori cu filtratul, apoi cu cîţiva ml acid acetic glacial pînă ce filtratul devine incolor cu cîţiva ml eter și se usucă în exicator

Analiza hexabromoteluraţilor (IV) s-a făcut determinînd telurul gravimetric prin reducere cu SO_2 și hidrazină în mediu de HCl 15% [4], ionul bromură argentometric prin metoda Volhard, după dizolvare în acid tartric 25% [5], iar azotul prin micrometoda Pregl. Rezultatele obţinute sînt trecute în tabelul 1.

Proprietăţi

Hexabromoteluraţii (IV) alcaloizilor studiaţi sînt substanţe microcristaline, cu forme caracteristice dependente de compus, care pot fi utilizate, pentru unii dintre ei, la identificarea microcristaloscopică a alcaloizilor respectivi.

Sînt coloraţi în portocaliu, solubili în DMF, insolubili sau foarte puţin solubili în eter, cloroform, benzen, dioxan și ciclohexan. Hidroxizii alcalini și apa îi descompun.

Aplicaţii analitice

Hexabromoteluraţii (IV) sintetizaţi pot fi utilizaţi la identificarea microchimică sau determinarea cantitativă a alcaloizilor corespunzători. În acest scop s-au determinat limite de recunoaștere, L_r, în μg/pic., în HCl 1:1 și s-au calculat limite de diluţie, L_d [6], cu ajutorul relaţiei:

$$L_d = 1 : \frac{\text{volumul soluţiei (ml} \cdot 10^{-6})}{\text{limita de recunoaștere (}\mu\text{ g)}}$$

Rezultatele obţinute sînt trecute în tabelul 2.

Tabelul 1

ANALIZA CHIMICĂ ȘI p.t. ALE HEXABROMOTELURAŢILOR (IV) AI UNOR ALACALOIZI

Hexabromoteluraţi (IV)	$(Alc)_n TeBr_6$ n =	p.t. cu descompunere, °C	Analiza chimică					
			Te,%		N,%		Br, %	
			calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit
Cinconină	1	167—69	14,15	13,12	3,10	3,28	53,18	52,69
Chinină	1	227	13,69	13,15	3,00	3,66	51,47	52,10
Chinidină	1	205	13,69	14,10	3,00	4,02	51,47	52,30
Papaverină	2	135	9,91	9,66	2,10	2,34	37,28	37,05
Codeină	2	143	10,48	10,20	2,40	2,32	39,75	40,25
Dionină	2	161	10,34	11,12	2,20	1,65	38,86	39,10
Stricnină	2	218	10,26	10,55	4,38	4,29	37,57	38,00
Brucină	2	221	9,14	9,01	4,20	3,49	34,36	33,98
Cafeină	2	134	12,82	12,64	11,25	9,88	48,17	47,95
Teobromină	2	236	13,19	12,89	11,57	11,18	49,55	50,05
Teofilină	2	191	13,19	13,61	11,57	11,71	49,55	49,10
Efedrină	2	182	13,61	13,65	2,98	3,11	51,14	50,73

Tabelul 2

L_r ŞI L_d A HEXABROMOTELURAŢILOR (IV) AI UNOR ALCALOIZI

Hexabromoteluraţi (IV)	L_r µg/pic.	L_d
Cinconină	11,6	$2{,}2.10^{-4}$
Chinină	14,75	$2{,}95.10^{-4}$
Chinidină	48,25	$9{,}65.10^{-4}$
Papaverină	20,25	$4{,}05.10^{-4}$
Stricnină	30,15	$6{,}03.10^{-4}$
Brucină	71,75	$1{,}42.10^{-3}$

Ţinînd seama de solubilitatea hexabromoteluraţilor (IV) sintetizaţi, hexabromotelurații (IV) de cinconină, chinină, chinidină, papaverină, stricnină şi brucină au fost utilizaţi la determinarea gravimetrică a alcaloizilor respectivi.

Modul de lucru

Cantităţi exact cîntărite de sare a alcaloidului respectiv cuprinse între 0,025—0,20 g se dizolvă într-o cantitate minimă de HCl (1:1) şi se adaugă sub agitare un exces de soluţie acid hexabromoteluric (IV) 38% (aproximativ 10 ml). Precipitatul obţinut se menţine în repaus o jumătate de oră, după care se filtrează printr-un creuzet cu masă filtrantă G_4. Aducerea precipitatului în creuzet se face cu filtratul, se spală apoi cu acid acetic glacial pînă ce filtratul devine incolor, cu 2—3 ml eter şi se usucă la etuvă la 50 °C pînă la greutatea constantă. Rezultatele obţinute şi calculul statistic ($\bar{X}$ = media aritmetică pentru 12 determinări, S = eroarea medie pătratică a unei determinări, $S_{\bar{X}}$ = eroarea medie pătratică a mediei, $\alpha = 95\%$, $t_\alpha = 2{,}26$ şi A = valoarea cea mai apropiată de valoarea adevărată) sînt trecute în tabelul 3.

Tabelul 3

DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ A UNOR ALCALOIZI

Alcaloidul	Factor de transformare, log f	Rezultatul calculului statistic
Cinconină sulfat	0,32756 ($\bar{1}$,51521)	$\bar{X} = 100{,}44$ $S = \pm 0{,}88$ $S_{\bar{x}} = \pm 0{,}27$ $A = 100{,}44 \pm 0{,}61$
Chinină bromhidrat	0,34829 ($\bar{1}$,54196)	$\bar{X} = 100{,}38$ $S = \pm 0{,}72$ $S_{\bar{x}} = \pm 0{,}22$ $A = 100{,}38 \pm 0{,}5$
Chinidină sulfat	0,34829 ($\bar{1}$,54196)	$\bar{X} = 100{,}33$ $S = \pm 0{,}73$ $S_{\bar{x}} = \pm 0{,}23$ $A = 100{,}33 \pm 0{,}52$
Papaverină clorhidrat	0,52792 ($\bar{1}$,72255)	$\bar{X} = 100{,}38$ $S = \pm 0{,}62$ $S_{\bar{x}} = \pm 0{,}19$ $A = 100{,}38 \pm 0{,}43$
Stricnină sulfat	0,52422 ($\bar{1}$,71950)	$\bar{X} = 100{,}39$ $S = \pm 0{,}59$ $S_{\bar{x}} = \pm 0{,}18$ $A = 100{,}39 \pm 0{,}41$
Brucină	0,56499 ($\bar{1}$,75197)	$\bar{X} = 100{,}43$ $S = \pm 0{,}50$ $S_{\bar{x}} = \pm 0{,}15$ $A = 100{,}43 \pm 0{,}34$

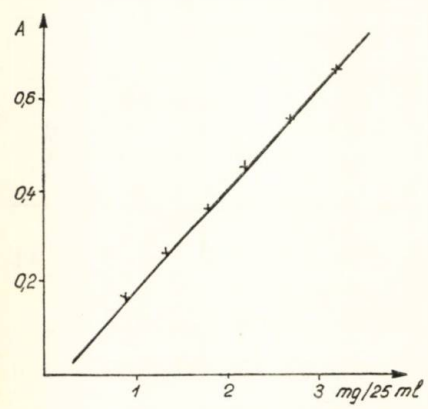


Fig. 1. Curba de etalonare (chimină) [$TeBr_6$]

Hexabromoteluraţii (IV) de chinină, papaverină, stricnină şi cafeină au fost utilizaţi la determinarea fotometrică a alcaloizilor respectivi.

În acest scop precipitarea hexabromoteluraţilor (IV) alcaloizilor amintiţi s-a făcut după aceeaşi tehnică indicată la determinarea lor gravimetrică, utilizînd 0,015—0,025 g sare a alcaloidului.

Precipitatul hexabromoteluratului (IV) de alcaloid după spălare se dizolvă cu 2 ml DMF şi se aduce cantitativ într-un balon cotat de 50 ml cu acetonitril.

Pentru stabilirea curbei de etalonare se măsoară în baloane cotate de 25 ml o cantitate de 0,5—5 ml din soluţia-etalon şi se completează cu acetonitril la semn. Citirea extincţiilor s-a făcut cu un spectrofotometru Spekol la $\lambda = 450$ nm, folosind cuva de 1 cm şi acetonitril ca martor.

Variaţia extincţiilor în funcţie de concentraţie este reprezentată în figura 1.

În tabelul 4 sînt trecute rezultatele obţinute la determinarea alcaloizilor amintiţi.

Tabelul 4

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A UNOR ALCALOIZI

Sare de alcaloid	Cantitatea cîntărită, mg	Cantitatea găsită, mg	Eroare, %
Chinină bromhidrat	0,4146	0,4125	−0,51
	0,8292	0,8375	+1,00
	1,1056	1,1125	+0,62
	1,3820	1,3750	−0,50
	1,6584	1,6500	−0,50
Papaverină clorhidrat	0,7668	0,7625	−0,59
	1,1502	1,1500	−9,01
	1,5336	1,5500	+1,05
	1,9117	1,9200	+0,49
	2,3004	2,3125	+0,52
Stricnină sulfat	0,9016	0,9000	−0,17
	1,3624	1,3750	+0,92
	1,8032	1,8000	−0,17
	2,2540	2,2750	+0,93
	2,7048	2,7250	+0,74
Cafeină	0,4298	0,4300	+0,04
	0,8588	0,8625	+0,43
	1,2882	1,2875	−0,05
	1,7171	1,7200	+0,16
	2,1470	2,1500	+0,14

Bibliografie

1. Grecu, I., Quang Tuyen, Hexaclorotelurați (IV) în analiza şi controlul unor alcaloizi lucrare nepublicată.
2. Quang Tuyen, Grecu, I., Hexaclorotelurați (IV) în analiza şi controlul unor baze organice medicamentoase lucrare nepublicată.
3. Montgomerv, H. A., Z. Anal. Chem., **183**, nr. 1, 1961, p. 48.
4. Lenher, V., Homberger, A. W., J. Amer. Chem. Soc. **30**, 1908, p. 387
5. Lenher, V., J. Amer. Chem. Soc., **22**, 1900, p. 136.
6. Ripan, R., Popper, E., Liteanu, C., Chimie analitică calitativă, Ed. tehnică, Bucureşti, 1963.

* * *

scurte comunicări

ION NEDA și PETRIA ȘOIMU

Analiza esterilor fosfordiamidici prin metoda cromatografiei de gaze

Volumul deosebit de mare pe care îl ocupă compușii din clasa esterilor fosforamidici în literatura de specialitate, este justificat în special de aplicabilitatea lor în biologie, ca substanțe cu acțiune antiparazitară, insecticidă, fungicidă, chemosterilizantă și atractantă.

Dintre esterii fosfordiamidici, cu formula generală: $RO—P(O)(NR_1R_2)_2$, s-au sintetizat [1] compușii în care R este o grupă alchil, cu unul pînă la 11 atomi de carbon, iar R_1 și R_2, sînt grupe alchil cu doi atomi de carbon.

Compușii în care radicalii alchil au între 8 și 12 atomi de carbon, manifestă acțiune de atracție asupra gîndacilor de bucătărie [1, 2]. Efectul manifestat față de aceste insecte este în strînsă legătură cu gradul lor de puritate.

Literatura de specialitate, este săracă în date privind analiza acestor compuși, existînd numai cîteva articole referitoare la cromatografia în strat subțire a acizilor fosforamidici [3] și a unor amidofosfați [4].

Lucrarea de față, se ocupă de studiul comportării esterilor diamidofosforici în timpul analizei gaz-cromatografice și stabilirea indicilor lor de reținere.

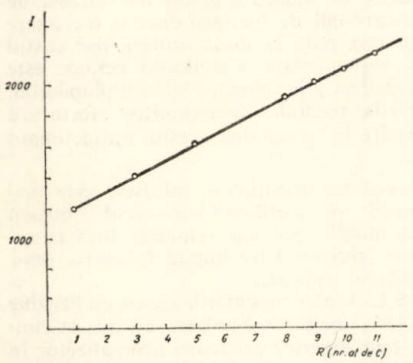


Fig. 1. Dependența indicilor de reținere de lungimea radicalului alchil R.

Partea experimentală

Aparatura

— Gaz-cromatograf Carlo-Erba, model GT-200 și detector de conductibilitate termică
— Înregistrator Speedomax G
— Seringă Hamilton, 10 μl

Reactivii

— Carbowax 20 M (Carlo Erba)
— Apiezon L (Carlo Erba)
— Gaz-Chrom Q 0,149—0,177 mm (Carlo-Erba)
— Chromosorb W—AW (0,177—0,250 mm) (Carlo-Erba)
— Esterii fosfordiamidici sintetizați și purificați în cadrul laboratorului după metoda descrisă în [1, 5, 6] și identificați prin spectre IR, puncte de fierbere, indici de refracție.

Tabelul 1

INDICI DE REȚINERE PENTRU ESTERII FOSFORDIAMIDICI

Radical alchil	Indici de reținere			
	Coloana *A*	t_A, °C	Coloana *B*	t_B, °C
CH_3	1200	150	1699	150
C_3H_7	1406	150	1910	150
C_5H_{11}	1610	150	2095	150
C_8H_{17}	1907	220	2410	210
C_9H_{19}	2005	220	2505	210
$C_{10}H_{21}$	2100	220	2608	210
$C_{11}H_{23}$	2198	220	2705	210

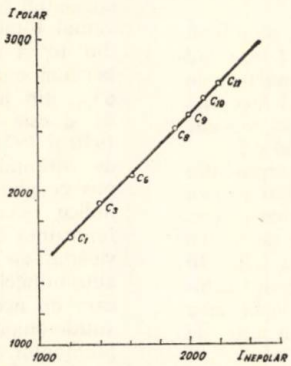


Fig. 2. Reprezentarea grafică a dependenței indicilor de reținere de lungimea radicalului alchil (determinări realizate pe coloanele *A* și *B*).

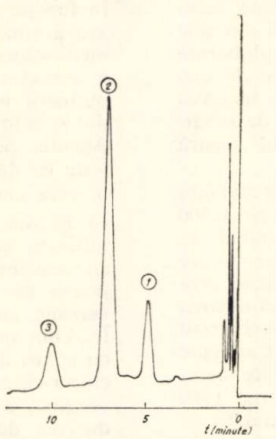


Fig. 3. Cromatograma unui amestec de esteri fosfordiamidici. Coloana *A*: temperatura coloanei 220°C; temperatura injectorului 250°C; temperatura detectorului 250°C;
1 — $R = C_9H_{19}$; *2* — $R = C_{10}H_{21}$; *3* — $R = C_{11}H_{23}$.

S-au folosit amestecuri standard de hidrocarburi furnizate de firma Polyscience Corporation, Evantson, Illinois.

Pentru analiza gaz-cromatografică a esterilor fosfordiamidici, s-a lucrat pe două faze staționare, cu polarități diferite. În acest scop s-au folosit două coloane, și anume:

— coloana A: 1 m tub de oțel inoxidabil, cu diametrul interior de 4 mm, a cărui umplutură a constat din 10% Apiezon L, depus pe Gas-Chrom. (Q 0,149—0,177 mm);

— coloana B: 2 m tub de oțel inoxidabil, cu diametrul interior de 4 mm, a cărui umplutură a constat din 10% Carbowax 20 M, depus pe Chromosorb W—AW (0,177—0,250 mm).

Deoarece radicalul alchil R are între 1 și 11 atomi de carbon, indicii de reținere s-au determinat la două temperaturi, și anume: pentru $C_1 — C_5$, s-a lucrat la temperatura de 150°C pe ambele coloane, iar pentru $C_7 — C_{11}$ s-a lucrat la temperatura de 210°C pe coloana B și respectiv la temperatura de 220°C pe coloana A. Pentru toate cazurile, gazul purtător a fost hidrogenul, debitul fiind de 80 ml/min.

Rezultatele obținute prin cromatografierea esterilor fosfordiamidici pe cele două coloane în condițiile arătate, sînt prezentate ca indici de reținere în tabelul 1.

Reprezentarea grafică a indicilor de reținere în funcție de mărimea radicalilor alchil, redată în figura 1, arată o bună liniaritate.

O reprezentare grafică a indicilor de reținere obținuți pe coloana polară și pe cea nepolară, arată aceeași liniaritate, așa cum rezultă din figura 2.

În general, comportarea și separarea gaz-cromatografică a compușilor care au constituit obiectul prezentului studiu, a fost bună, așa cum reiese din cromatograma unui amestec de esteri fosfordiamidici, în care R este o grupă alchil cu 9 pînă la 11 atomi de carbon; aceasta este reprezentată în figura 3.

Această metodă s-a mai folosit cu rezultate bune, la determinarea purității esterilor fosfordiamidici.

Concluzii

Comportarea și separarea gaz-cromatografică a esterilor fosfordiamidici este foarte eficientă, nu apar descompuneri la temperaturile de lucru. Reprezentarea grafică a dependenței indicilor de reținere de mărimea radicalului R, este liniară. Metoda se poate folosi la determinarea purității esterilor fosfordiamidici, cu rezultate bune.

Bibliografie

1. Sprout, O. S., Brevet S.U.A., 2.940.896 din 14 iunie 1960.
2. Yale, L. M., Hormonal and Attractant Pesticide Technology, Park Ridge, New Jersey 1971, p. 174.
3. De Licastro, S. A., Ruveda, M. A., J. Chromatogr., **92**, 1974, p. 207.
4. Subbotina, L. S., Samoliuk, S. I. Evdakov, V. P., Zhur. analit. Khim., **2**, 1971, p. 364.
5. Leovy, B., Massengale, J. T., J. Org. chem. **22**, 1957, p. 1196.
6. Arceueaux, R. L., J. Org. chem. **24**,, 1959, p. 1419.

* * *

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Tendințe privind folosirea unor noi antidetonanți în benzine

În țările Pieței comune s-a hotărît să se reducă conținutul de plumb în benzine, la benzina premium, 0,4 g/l și la benzina regular, 0,15 g/l, începînd de la 1 ianuarie 1976.
În R. F. Germania s-a hotărît ca conținutul în plumb al benzinei de toate gradele să nu depășească 0,15 g/l începînd de la 1 ianuarie 1976. În Anglia, concentrația maximă în plumb a benzinelor auto a fost limitată la 0,5 g/l începînd din 30 noiembrie 1976, iar de la 1 ianuarie 1978 se prevede reducerea la 0,45 g/l și de la 1 ianuarie 1981 la 0,40 g/l.
Pentru realizarea benzinelor cu 0,15 g/l plumb, începînd din ianuarie 1976, în rafinării s-au investit 400 mil. dolari pentru instalații de alchilare. În Japonia restricțiile sînt și mai severe. În Europa costul reducerii conținutului în plumb de la 0,6 la 0,4 g/l în benzină a fost estimat de către experți la 2,70—10 dolari/t în funcție de structura instalațiilor cu care sînt echipate rafinăriile de țiței. Adaosul de 0,15 g/l plumb la benzina regular este estimat că duce la o creștere a prețului tonei de benzină cu circa 3,60 dolari.
Menținerea unui indice octanic ridicat în benzine fără adaos de plumb implică o creștere considerabilă a capacităților de prelucrare a instalațiilor de cracare catalitică.
În vederea înlocuirii tetraetilplumbului din benzine cu alte produse care să mențină o capacitate antidetonantă echivalentă, în numeroase țări s-au făcut experimentări din cele mai diferite. Grupul vest-german Volkswagen în colaborare cu compania BASF au experimentat un amestec de metanol și benzină, iar compania braziliană Petrobras încearcă folosirea etanolului obținut prin fermentația trestiei de zahăr. În Anglia compania ICI experimentează o benzină ușoară cu un adaos de 5—8% metanol.
În multe țări vest-europene a început să fie din ce în ce mai larg utilizat metil-*terț*-butileterul MTBE, care revine la circa 200 dolari/t și care poate fi comparat cu tetraetilplumbul, în ipoteza introducerii unui surplus de hidrocarburi aromatice în benzină. În vestul Europei există două mari firme producătoare de MTBE și anume, compania Hülls și compania italiană Anic. Prima companie a pus în funcțiune anul trecut la Mark, în R. F. Germania, o instalație de 30 000 t/an care a fost extinsă apoi la 50 000 t/an, Aceasta satisface necesarul actual. Compania Hülls apreciază că în anul 1980 va fi necesară punerea în funcțiune a unei noi instalații de 50 000 t/an MTBE. Același produs este fabricat în Italia, la Rovenna, într-o instalație de 100 000 t/an. Amîndouă companiile folosesc în principal același procedeu și anume reacția catalitică de condensare a metanolului cu izobutenă, producția de MTBE fiind în ultimă analiză determinată de existența izobutenei.
Oricum limitarea utilizării tetraetilplumbului în benzine a ridicat și continuă să ridice multe probleme în legătură cu profilarea rafinăriilor. În general, se apreciază că în anul 1977 se construiesc un mare număr de instalații de reformare catalitică și de cracare catalitică pentru a menține în fracțiunile rezultate produse cu proprietăți antidetonante superioare celor care rezultă din distilarea primară.
Experții nord-americani apreciază că în S.U.A. rafinăriile de petrol vor investi în următorii 3—4 ani aproximativ două miliarde de dolari pentru eliminarea utilizării tetraetilplumbului. În prezent, în S.U.A., în medie, conținutul în plumb al benzinelor este de 0,45 g/l.
Conform reglementărilor impuse pentru protecția mediului înconjurător începînd de la 1 ianuarie 1978 conținutul în plumb maxim admis este de 0,25 g/l, iar de la 1 octombrie 1979, 0,12 g/l.

Este interesant de subliniat și efortul constructorilor de automobile pe linia renunțării la benzine cu cifre octanice superioare care să necesite un consum ridicat de tetraetilplumb. Astfel, numai automobilele care au fost fabricate pînă în anul 1970 consumă benzină etilată cu indice octanic 99, consumul total al acestora fiind în prezent de 15% din consumul total de benzină din S.U.A., iar pe măsura scoaterii din uz a acestor automobile, ponderea consumului de benzină etilată cu indici octanici de 99% va scade.
65% din benzina consumată în S.U.A. are indice octanic 93 și este consumată de automobilele fabricate între anii 1970 și 1974. Începînd din 1974 caracteristicile motoarelor de automobile au fost modificate astfel încît rafinăriile au pus pe piață la mijlocul anului 1974 o benzină neetilată cu indice octanic 91. În prezent, ponderea acestei benzine reprezintă 20% din consumul total, și se estimează că aceasta va spori cu 10% anual, datorită faptului că în viitor motoarele automobilelor vor avea rapoarte de compresiune mai mici care nu necesită benzine cu indici octanici ridicați. Printre antidetonanții experimentați în vederea înlocuirii tetraetilplumbului figurează și metilciclopentadieniltricarbonilul de mangan. În acest scop s-a construit o instalație industrială în S.U.A., la Orangeburg, iar la Baton Rouge va fi pusă în funcțiune o a doua instalație. În prezent, acest antidetonant este folosit la 60% din benzina auto utilizată în S.U.A.

În funcție de natura benzinei: parafinică, olefinică, naftenică sau aromatică, un adaos de 0,0625 g/galon de benzină de metilciclopentadieniltricarbonil de mangan duce la o creștere a indicelui octanic cu una pînă la două unități, dar costul obținerii unei unități suplimentare a indicelui octanic este dublu în raport cu cel realizat prin folosirea tetraetilplumbului. Agenția pentru protecția mediului înconjurător efectuează teste de durată cu privire la toxicitatea acestui antidetonant în vara anului 1977.

În Europa, așa cum s-a mai menționat, aditivele cele mai utilizate sînt metanolul și metil-*terț*-butileterul, întrucît constructorii de automobile nu au renunțat încă la rapoarte de compresiune ridicate care impun folosirea unor benzine cu indice octanic ridicat.
Încă din anul 1970, în S.U.A. experimentările făcute cu benzine cu adaos de pînă la 15% metil-*terț*-butileter au dus la concluzia că acest aditiv este superior existenței aromaticelor în benzine, dar acest aditiv este mult mai scump decît introducerea de produse alchilate.

În R. F. Germania, datorită restricției impuse de la 1.01.1976 cu privire la conținutul maxim de plumb în benzină, de 0,15 g/l, rafinăriile folosesc metil-*terț*-butileter. Aici benzina importată este neetilată și i se adaugă cantitatea de metil-*terț*-bultileter pentru atingerea indicelui octanic dorit. Experții companiei Hüls apreciază că interesul pentru metil-*terț*-butileter va crește în viitor, datorită faptului că utilizarea aromaticelor în benzine va deveni din ce în ce mai problematică, întrucît pe de o parte aromaticele sînt suspectate de a fi cancerigene, iar pe de altă parte hidrocarburile aromatice sînt valorificate superior pe linie petrochimică.

Fabricația metil-*terț*-butileterului se realizează prin reacția dintre metanol și fracțiunea C_4 conținînd izobutena rămasă (după extracția butadienei din fracțiunea C_4 rezultată de la piroliză). În proces se poate folosi și amestecul butan-butene rezultat de la rafinării. Este util de semnalat faptul că în instalațiile de piroliză din Europa, care folosesc ca materie primă benzina, fracțiunea C_4 rezultată după separarea butadienei a fost folosită pînă în prezent drept combustibil.

Această fracțiune conține un amestec de izobutenă, *n*-butenă și butan, dar catalizatorul folosit promovează reacția selectivă cu izobutena.

Amestecul de metanol și izobutenă este introdus într-un reactor cu fascicul tubular umplut cu un catalizator obținut din polistiren și o rășină polivinilică.

Gazele rezultate din reactor conțin metil-*terț*-butileter, butene liniare, izobutenă și metanol nereacționate și butan. Acest amestec este trimis într-o coloană de separare în care are loc separarea eterului de fracțiunea C_4. Eterul rezultă cu o concentrație de 98%, conținînd mici cantități de metanol și produse secundare.

Compania italiană Anic a pus în funcțiune o instalație de 100 000 t/an în anul 1973, costul instalației la limita bateriei fiind estimat la 2—3 mil. dolari.

Folosirea metil-*terț*-butileterului se afirmă că prezintă următoarele avantaje:

— nu apar diferențe în consumul de benzine sau în puterea degajată în motor;

— nu apar probleme de coroziune;

— nu apar pierderi prin evaporare diferite de cele ale benzinei neaditivate;

— nu apar gume și depozite în carburator și în motor;

— nu este necesară nici o adaptare a actualelor automobile;

— se reduce emisia de oxid de carbon cu 20% și cu 70% emisia de aromatice polinucleare care sînt suspectate a fi cancerigene.

În aceste condiții, se apreciază că în anii care urmează consumul de metil-*terț*-butileter va spori simțitor, înlocuind pînă la sfîrșitul deceniului tetraetilplumbul.

• tehnico-științifice

Îndepărtarea nitraților cu ajutorul sulfului

Sulful poate transforma nitrații dăunători din apele reziduale în azot gaz inofensiv. Trecerea efluenților printr-un strat de sulf și piatră de var reduce impurificarea pînzei freatice.

Rezervoarele cu strat septic reține în mod efectiv agenții patogeni, carbonul organic și fosforul. Azotul este însă mai puțin reținut, mai ales în soluții bine aerate. În aceste condiții are loc nitrificarea azotului din efluenți, iar azotatul foarte mobil format poate contamina pînza freatică.

Cercetările efectuate la Universitatea Wisconsin au arătat că microorganismele *Thiobacillusdenitrificans* în prezența carbonatului de calciu și a sulfului elementar transformă ionul nitric în azot elementar conform reacției:

$$5S + 6KNO_3 + 2CaCO_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 3K_2SO_4 + 2CaSO_4 + CO_2 + 3N_2$$

Trecînd efluenții din rezervoarele septice printr-o coloană umplută cu sulf și var în raport de 1 :1, conținutul de nitrați, de exemplu de 40 mg/l, scade complet în decurs de 3 ore.

Înaintea experimentărilor, în coloană s-a reciclat timp de 3 zile o cultură de microorganisme de tipul *Thiobacillusdenitrificans*.

Coloana a funcționat continuu timp de două săptămîni, fără a se observa o scădere a eficacității acesteia.

Produsul principal din efluenții astfel tratați îl constituie sulfatul, care este prezent într-o cantitate relativ mare, respectiv 90 mg/l, față de 250 mg/l, cît este permis în apa potabilă.

Calculele economice efectuate au arătat că acest sistem de tratare a efluenților este relativ ieftin.

Costurile adiționale generate de procedeu pentru o perioadă de amortizare de 10 ani sînt de 20 dolari/an.

Pigmenți pentru cerneala de tipar

Societatea BASF și-a completat sortimentul de pigmenți Basoflex cu două noi produse comercializate sub denumirea de „Basoflexrosa 481" și „Basoflexviolet 614".

Fabricarea acestora se bazează pe pigmenții Fanal.

Cernelurile de tipar obținute cu noii pigmenți se caracterizează prin colorit și luciu puternic, precum și o bună stabilitate.

De asemenea, BASF a pus la punct fabricarea unui pigment din grupa celor care folosesc ca material de bază toluolul sau benzina, denumit „Heliogenblau 716 T Paste". Acesta se dizolvă direct, fără a necesita un dizolvant intermediar, dovedind totodată calități remarcabile în ceea ce privește posibilitățile de prelucrare, formarea de filme foarte subțiri etc.

Un nou insecticid împotriva dăunătorilor rezistenți

Divizia Ortho a societății americane Chevron Chemical Corp. a fabricat un nou insecticid, denumit „Orthene". Punerea la punct a fabricației acestuia a durat zece ani și a costat 20 mil. $. Insecticidul, cu denumirea chimică prescurtată Acephat, este un o,s-dimetil-acetilfosforamidotionat. El se folosește cu succes la combaterea dăunătorilor bumbacului, tutunului, piersicului etc., care au devenit rezistenți față de alte insecticide. Produsul este biodegradabil și în comparație cu alte produse prezintă o toxicitate mult mai redusă pentru om și animale. Din aceste motive nu se acumulează în țesuturile peștilor, păsărilor și mamiferelor.

La sfîrșitul anului 1976 a intrat în funcțiune, la Richmond — California, o instalație care produce anual 3 000 t Orthene.

O nouă tehnică de ardere a cărbunelui

Noua reglementare privind reducerea poluării mediului înconjurător intrată în vigoare în S.U.A. o determinat punerea la punct a unor metode de recuperare a efluenților din gazele de ardere de la termocentrale.

Arderea incompletă a combustibilului, în special a cărbunelui, mărește conținutul de particule din gaze, mărind totodată prețul energiei.

Societatea americană TVA a studiat și a definitivat un nou procedeu de ardere a cărbunelui în termocentrale, denumit „combustie în pat fluidizat la presiune atmosferică". Se afirmă că acesta este mult mai eficient și în același timp duce la emiterea unei cantități mai mici de bioxid de sulf. Conform acestui procedeu, aerul necesar este injectat sub stratul de var fluidizînd în acest fel particulele de cărbune și de CaO. Acesta din urmă reacționează cu bioxidul de sulf format în timpul arderii, reținîndu-l în acest fel din gaze. Un alt avantaj îl constituie faptul că se lucrează la temperaturi mult mai mici, și anume 650—770°C, față de 1200—1500°C în cazul procedeelor obișnuite.

TVA a investit în această cercetare 4 mil. dolari, pe care a realizat-o timp de cîțiva ani într-o instalație-pilot de 30 000 kW, amplasată la Riversville. În prezent, este planificată realizarea după această metodă a unei termocentrale de 200 000 kW, care va avea caracter demonstrativ și va permite obținerea de date necesare proiectării.

Procedeu de recuperare a plumbului din deșeurile de electroliză

Societatea Bureau of Mines a pus la punct un procedeu hidrometalurgic de recuperare a plumbului folosit în bateriile pe bază de plumb—acid sulfuric. Conform analizelor efectuate, reziduurile de la anozi și catozi constau în special din sulfat de plumb. Descompunerea termică a acestuia, în vederea obținerii bioxidului de sulf, respectiv a acidului sulfuric și oxidului de plumb, este neeconomică. Conform noului procedeu, sulfatul de plumb este omogenizat, la temperatura obișnuită sau puțin mai mare, cu o sus-

pensie de lapte de var, avînd loc următoarea reacție:

$$PbSO_4 + Ca(OH)_2 + H_2O \longrightarrow \longrightarrow PbO + CaSO_4 . 2H_2O$$

Amestecul rezultat în urma reacției, format din oxid de plumb și gips, este apoi redus într-un cuptor cu ajutorul cărbunelui, conform reacțiilor:

$$PbO + C \longrightarrow Pb + CO$$

$$CaSO_4 + 4C \longrightarrow CaS + 4CO$$

Pentru a reduce temperatura de lucru în șarja care se introduce în cuptor, se adaugă ca aditiv clorură de sodiu și clorură de potasiu. În acest caz, amestecul astfel format se topește la 600°C, ceea ce face ca temperatura în cuptor să nu depășească 650°C. Plumbul topit se colectează la baza cuptorului. Randamentul total de recuperare a plumbului este de 93%. Clorura de sodiu și clorura de potasiu se recuperează prin spălarea cu apă a zgurii și se recirculă în proces.

Noi tehnologii

— Un nou procedeu pentru **obținerea hidrogenului din oxid de carbon și abur**, a fost pus la punct în Danemarca de către compania Haldor Topsoe. Procesul decurge în prezența unui catalizator rezistent la acțiunea sulfului, pînă la o concentrație de 1% hidrogen sulfurat, la temperaturi de sub 200°C. Noul catalizator poate fi utilizat și în cazul în care există urme de clor în materiile prime folosite la obținerea hidrogenului.

—Un alt procedeu de **obținere a hidrogenului din apă** folosind ca sursă energetică energia solară a fost pus la punct de către Universitatea din Carolina de Nord, S.U.A. Specialiștii apreciază că acesta este primul procedeu în care apa este descompusă direct sub acțiunea luminii solare, printr-un transfer electronic de fotoinducție, care este catalizat de complecși organici ai ruteniului.

— Un procedeu de **valorificare a fracțiunilor grele de petrol** pentru obținerea hidrogenului cu ajutorul aburului, în prezența unui catalizator pe bază de crom, cobalt sau molibden pe suport de aluminiu, într-un reactor în pat fluidizat, a fost pus la punct în fază-pilot de către societatea Grande Paroisse din Franța. Procesul de obținere a hidrogenului decurge la temperaturi între 850 și 920°C, produsul final avînd un conținut de 70% hidrogen și 30% oxid și bioxid de carbon.

— Prin modificarea cuptoarelor tip Acheson pentru fabricarea carburii de siliciu, se pot realiza pe scară industrială **pulberi care pot fi utilizate la formarea prin sinterizare a unor obiecte de forme variate**, ca: repere pentru turbine, motoare și alte agregate. Compania nord-americană Carborundum, care a elaborat acest procedeu, afirmă că prin înlocuirea unor metale ductile cu carbură de siliciu sinterizată randamentul turbinelor crește de la 40 la 55%, iar consumul de combustibil se reduce cu 25%.

— **Un nou tip de acumulator pe bază de zinc-clor** asigură vehiculelor electrice o densitate de curent mai ridicată și un cost pe kilowat-oră mai redus, în comparație cu acumulatoarele convenționale. Acest nou tip de acumulator, pus la punct de către o filială a Companiei Hooker Chemical, se prevede a fi utilizat pentru un autoturism de patru locuri, care să dezvolte o viteză de circa 110 km/h și să dispună de o autonomie de circulație de peste 200 km.

— Pentru **mărirea randamentului de extracție prin flotația cuprului** se adaugă în soluția de xantați, mercaptani C_8—C_{18} în proporție de 1,6: 1. În aceste condiții randamentul de extracție atinge 2,5%. Procedeul este aplicat la extracția sulfurii de cupru într-o instalație de filtrare cu o capacitate de prelucrare de 35 000 t/zi mineru.

— Pentru **separarea etilenei din gazele de cracare** compania franceză Technip a pus la punct un procedeu de extracție folosind ca amestec refrigerent metanol—etilenă și propilenă într-un circuit închis. Prin acest procedeu se afirmă că se realizează o reducere de 5—7% a consumului de energie în comparație cu procedeele convenționale, precum și o reducere a volumului de utilaje necesar.

— Pentru **obținerea grafitului granular** compania nord-americană Superior Graplute Co. a pus la punct un procedeu de încălzire a unui cocs de petrol, calcinat într-un cuptor electric la peste 2 500°C în proces continuu. Conținutul de sulf maxim admis în cocsul folosit ca materie primă nu poate depăși 3,5%. Acest procedeu este industrializat într-o instalație care urmează a fi pusă în funcțiune în cursul acestui an.

— Pentru **fabricarea hexametileniminei,** compania japoneză Mitsubishi a pus la punct într-o instalație-pilot un procedeu care constă în tratarea caprolactamei cu hidrogen la 20 at și 150°C, în prezența unui catalizator de cobalt-reniu dispersat într-o parafină superioară, ca, de exemplu, în tridecan.

— Pentru **fabricarea metilizobutilcetonei,** compania japoneză Takuyama a experimentat într-o instalație-pilot cu o capacitate de producție de 500 kg/zi un procedeu nou, care constă din hidrogenarea acetonei în prezența unui catalizator pe bază de fosfat de zirconiu și paladiu fin dispersat, la presiuni variind între 20 și 30 at și temperaturi între 120 și 180°C. Gradul de conversie per trecere este de 30—40%.

— Compania nord-americană Lummus a pus la punct **un procedeu îmbunătățit de separare a olefinelor din gazele provenite din piroliză.** În acest procedeu, cuptoarele de piroliză sînt echipate cu răcitoare tubulare cu țevi de diametre mari care permit atingerea unei presiuni parțiale foarte mici a olefinelor și a diolefinelor, asigurînd astfel formarea selectivă a acestora.

— Pentru **prepararea oxamidei, cianformamidei sau cianogenului,** compania Hoechst a experimentat într-o instalație-pilot cu o capacitate de producție de 10 t/lună un nou procedeu care constă din tratarea acidului cianhidric cu un exces de oxigen, într-un reactor conținînd azotat de cupru drept catalizator. În cazul folosirii acidului acetic ca solvent și a unei temperaturi de peste 80°C se formează oxamidă, iar la temperaturi sub 80°C—cianformamidă, în timp ce în cazul folosirii acetonitrilului ca solvent, se formează cianogenul.

— Compania japoneză Sumitomo Chemical a experimentat într-o instalație-pilot un **nou procedeu pentru fabricarea rezorcinei** care folosește ca materii prime benzenul și propilena.

— Compania ICI a pus la punct un **procedeu pentru obținerea de proteine prin biosinteză folosind ca materie primă metanolul.** Masa micelian obținută conține peste 70% proteine. În anul 1979 va fi pusă în funcțiune o instalație industrială cu o capacitate de producție de 50 000—70 000 t/an.

Compania japoneză Mitsubishi a experimentat într-o instalație-pilot cu o capacitate de producție de 2 t/zi un **procedeu original de fabricare a acidului tereftalic** pornind de la toluen și oxid de carbon. Randamentul în acid tereftalic este de 96% față de toluen și de 96% față de oxidul de carbon. Trebuie subliniat faptul că în momentul în care acest procedeu va fi industrializat, el va avea repercusiuni importante asupra prețului fibrelor poliesterice și va periclita eficiența economică a actualelor instalații de dimetiltereftalat. Autorii procedeului afirmă că, în comparație cu procedeele convenționale de oxidare a paraxilenului, prin noul procedeu prețul de cost al acidului tereftalic scade cu 20%. În prima fază a noului procedeu toluenul se combină cu oxidul de carbon, cu formarea paratoluenaldehidei, într-un reactor, în prezența unui amestec de acid fluorhidric și trifluorură de bor. După separarea catalizatorului, paratoluenaldehida este purificată și apoi oxidată la acid tereftalic.

— Tot în **fabricația acidului tereftalic** compania Philips Petroleum în colaborare cu compania Rhône Poulenc au experimentat într-o instalație semiindustrială amplasată în apropierea Lionului un procedeu care constă de fapt într-o modificare a procedeului Henkel II de transformare a acidului benzoic în acid tereftalic și benzen. Dat fiind faptul că acidul benzoic se fabrică din toluen, și în acest procedeu, toluenul constituie materia primă pentru obținerea acidului tereftalic. De fapt se lucrează cu benzoat de potasiu așa încît se obține tereftalat de potasiu. Pentru obținerea acidului liber, sarea de potasiu se tratează cu un acid mineral. Sarea de potasiu rezultată din atacul tereftalatului de potasiu cu un acid mineral se valorifică cu influențe pozitive asupra mediului înconjurător și a prețului de cost.

— Pentru **fabricarea trimetilhidrochinonei din fenol și metanol** compania japoneză Teijia a pus la punct un procedeu în care doi reactanți sînt contactați în prezența oxidului de magneziu drept catalizator, cu formare de 2,4,6-trimetilfenol. După separare acesta este oxidat cu oxigen în soluții alcaline la ciclohexadien-1-onă, care la rîndul ei este transformată la temperaturi și presiuni ridicate în trimetilhidrochinonă.

— În domeniul biosintezei trebuie semnalată realizarea unui **polimer biodegradabil,** obținut prin fermentarea amidonului, de către compania japoneză Mayashibara Biochemical, procedeu pe baza căruia s-a construit o instalație cu o capacitate de producție de 20 t/zi. Polimerul obținut poate fi utilizat la acoperirea alimentelor deshidratate cu o peliculă antioxidantă.

— Un **procedeu interesant de purificare a gazelor de ardere conținînd bioxid de sulf** constă din absorbția acestuia într-o soluție de acid citric—citrat de sodiu. După absorbție, sulful este recuperat prin barbotare de hidrogen sulfurat. Procedeul, elaborat de Bureau of Mines din S.U.A. a fost experimentat la o centrală termică de 50 MW.
Un alt procedeu de eliminare a bioxidului de sulf din gazele reziduale constă din spălarea acestora cu soluții alcaline, urmată de oxidarea sulfitului rezultat la sulfat.

— Pentru **eliminarea urmelor de clorură de vinil monomer** din turtele de polimeri umede acestea se spală cu vapori de apă, conform unui procedeu pus la punct de compania nord-americană Tenneco Chemicals.

— În domeniul **epurării biologice a apelor reziduale** compania vest-germană Bayer a pus la punct un nou procedeu, care constă din asigurarea fermentației într-un turn vertical de 20—30 m înălțime, în care pe la bază se introduce aer fin divizat în toată masa de fermentație. Datorită înălțimii coloanei, randamentul de utilizare a oxigenului este mult îmbunătățit, aerul evacuat conținînd numai 8% oxigen față de 16% cît rezultă din aeratoarele de suprafață.

— Un **procedeu de desulfurare a cărbunelui** care se află abia în curs de experimentare în S.U.A. constă din extracția sulfului piritic în proporție de 90% cu ajutorul unui solvent care nu a fost dat încă publicității, după care cu un alt solvent, de asemenea neindicat are loc extracția sulfului organic cu un randament de 40%.

— Pentru extracția metalelor din soluții compania Bayer a pus la punct o **rășină schimbătoare de ioni denumită Levextrel.** Acest produs este alcătuit dintr-un copolimer microporos pe bază de stiren și divinilbenzen care încorporează în interiorul porilor un agent de extracție selectiv similar celor folosite în extracția lichid — lichid. Levextrelul este apoi regenerat prin eluare, din el separîndu-se fracțiuni concentrate din metanolul extras. Prin acest procedeu pot fi extrase metale din soluții conținînd cantități de 1 p.p.m. metale grele. Procedeul propus poate înlocui metodele de purificare convenționale a cuprului, nichelului sau cobaltului, din procedele hidrometalurgice precum și de purificare a apelor reziduale.

— Pentru **compoundarea policlorurii de vinil** în timpul procesului de polimerizare se introduce în masa de reacție carbonat de calciu. Prin acest procedeu se obține un polimer poros din care clorura de vinil nereacționată se poate elimina cu ușurință cu ajutorul vacuumului. De asemenea se apreciază că se poate reduce conținutul în monomer în masa polimerului la același nivel de sub 10 p.p.m., într-un timp mai redus cu 20%. Procedeul este aplicat într-o instalație industrială de 100 000 t/an policlorură de vinil care își mărește capacitatea de producție la 150 000 t/an.

• cooperare-dezvoltare

Akzo Zout Chemie a început lucrările privind dezvoltarea fabricii de acid acetic de la Rotterdam. Noua instalație ce se va construi va produce anual circa 50 000 t acid acetic de 99,9%, ajungîndu-se astfel la o capacitate totală de producție de 100 000 t/an. Investițiile se vor ridica la 60 mil. guldeni, din care 5 mil. pentru protejarea mediului înconjurător. Produsul finit va fi utilizat la fabricarea acidului monocloracetic, satisfăcîndu-se în acest fel necesarul intern și creîndu-se și unele disponibilități pentru export.

★

Patru mari firme producătoare de oxid de etilenă din Japonia participă la realizarea unui mare complex petrochimic la Singapore. Se prevede construirea de către Sumitomo a unei instalații de etilenă cu o capacitate anuală de 300 000 t, care urmează să producă în 1979—1980.
În anul 1982 va intra în funcțiune o fabrică de oxid de etilenă, care va utiliza anual 100 000 t etilenă.
De asemenea, sînt prevăzute fabrici pentru producerea a 120 000 t/an polietilenă de densitate joasă, 50 000 t/an polietilenă de densitate mare și a unei cantități asemănătoare de polipropilenă.

★

Societatea belgiană Coppée-Rust construiește la Nombasa, Kenya, o fabrică de acid azotic și una de îngrășăminte cu fosfor, în cadrul combinatului de îngrășăminte complexe și cu azot care urmează să intre în funcțiune în a doua jumătate a anului 1978. Coppée-Rust răspunde de engineering, utilaje, construcție și punerea în funcțiune a fabricii de fosfat mono- și diamoniacal, cu o capacitate anuală de 130 000 t, care va lucra după procedeul Stamicarbon. De asemenea, livrează și o instalație de acid azotic de 225 t/zi, proiectată de către N—Ren Corp. Complexul mai are în componența sa o fabrică de amoniac de 200 t/zi, proiectată de Voest-Alpina, și alta de nitrocalcar, de 100 000 t/an care se va utiliza la obținerea îngrășămintelor mixte de tipul 25:5:5.

★

Societatea Shell Chemicals a început să facă investiții pentru dublarea capacității de producție a instalației de alcool butilic secundar de la Stanlow. În felul acesta se vor produce anual 80 000 t.
Creșterea producției a fost posibilă datorită montării unui separator tip BB care permite extragerea izobutilenei, materie primă ce se utilizează la fabricarea alcoolului butilic secundar din gazele de la cracarea catalitică. Alcoolul butilic secundar va servi în întregime la fabricarea metilcetonei.

★

Grupul Kinholfet—Chemphar construiește în Republica Irlanda o instalație ultramodernă pentru fabricarea înlocuitorilor de zahăr și a aminoacizilor. Instalația va produce mai întîi ciclamat și apoi noi înlocuitori, cum ar fi Kinhotol și Kinhotină, produse deja testate pe piața europeană și nord-americană.

★

La Amiens, Franța, la sfîrșitul anului 1976 a intrat în funcțiune o nouă fabrică pentru producerea L-lisinei, un aminoacid de bază utilizat ca aditiv în hrana animalelor.
Capacitatea anuală este de 7 000 t.
Noua instalație are următoarele secții de fabricație și auxiliare: de fermentare; de purificare a produselor de fermentație pentru obținerea lisinei; de tratare a subproduselor, aditivilor pentru hrana animalelor și îngrășăminte; laboratoare de control și cercetare; depozite pentru produsele finite.
Utilizarea lisinei sintetice depinde de prețul unor materiale competitive, cum ar fi făina de soia. Prețul acesteia din urmă a crescut în ultimul timp de la 137 la 152 lire/t, ceea ce a impulsionat fabricarea lisinei sintetice.

★

La Cork, în Republica Irlanda, societatea elvețiană Repharm construiește o fabrică pentru producerea intermediarilor necesari industriei farmaceutice. Investițiile, totalizînd 3 mil. dolari, se vor realiza pînă în primăvara anului 1978.

Complexul este astfel conceput încît să poată fi extins. O mărire a capacității este deja planificată pentru anul 1983.

★

Monsanto Industrial Chemicals a început să construiască o fabrică de pentasulfură de fosfor la Anniston, Alabama, care va produce anual 6 800 t. Intrarea în funcțiune va avea loc în primul trimestru al anului 1978, capacitatea de producție a firmei ajungînd la 34 000 t/an. Întreaga cantitate de pentasulfură va fi utilizată pe piața internă din S.U.A.

★

Pulp Mills Systems va construi în S.U.A. două instalații de fabricare a bioxidului de clor după procedeul SVP (procedeul cu un singur vas). Una cu o capacitate de 13 t/zi, va fi amplasată la Texarkona—Texas, iar cealaltă, de 10 t/zi, la Jakson—Alabama.

★

Shell Chemicals a planificat construirea, în cadrul rafinăriei de la Wood River, a unei noi instalații de acetonă cu o capacitate anuală de 136 000 t, care urmează să intre în funcțiune în 1979. Fabrica va lucra după procedeul Shell, de hidratare indirectă, cu obținerea izopropilalcoolului, care apoi este convertit în acetonă, după tehnologia convențională.
Aceasta face parte din sistemul de optimizare a fabricării izopropilalcoolului, acetonei și derivaților.

★

În Indonezia s-a planificat realizarea unor noi instalații de îngrășăminte, care urmează să intre în funcțiune eșalonat, între anii 1979 și 1982. Astfel, în curînd, va începe construcția următoarelor fabrici: de superfosfat triplu, de 330 000 t/an, de fosfat diamoniacal de 80 000 t/an și de îngrășăminte complexe N.P.K., de 50 000 t/an.
Pînă la sfîrșitul anului 1982 producția totală de uree va ajunge la 3 mil. t/an.

★

În Virginia de Vest, S.U.A., Societatea Arthur McKee, în calitate de constructor general, realizează, două mari proiecte în valoare totală de 40 mil. dolari. Astfel, în localitatea Institute se va construi o fabrică ce va produce hidrogen și monoxid de carbon, iar la Sistersville, se va moderniza și se va extinde instalația de siliconi. Ambele proiecte vor fi finalizate la sfîrșitul anului 1977.

★

Societatea franceză Technip a semnat un contract cu Société Multinationale des Bitumes privind livrarea și montarea la cheie, în Republica Coasta de Fildeș, a unei instalații pentru obținerea bitumului. Aceasta va avea o capacitate anuală de 120 000 t și va fi amplasată în cadrul rafinăriei de la Abidjan, fiind prima de a acest fel din Africa de Vest. Intrarea în funcțiune va avea loc în martie 1978.

★

În Republica Populara Polonă, la Brzeg Dolny, a început construcția unei mari instalații de electroliză în celule cu mercur, care va produce anual 100 000 t clor și va costa 3,3 miliarde zloți. Acesta se realizează în colaborare cu firma Uhde. La intrarea în funcțiune vor fi satisfăcute cererile interne de clor.

★

În cadrul programului de cooperare dintre societățile Montedison și ANIC, se prevede realizarea, în cadrul complexului de la Gela—Sicilia, a unei fabrici de acid acetic și a uneia de acetat de vinil monomer. Dintre obiectivele înscrise în program, fac parte și cele două instalații de etilenă, una amplasată la Gela, de 200 000 t/an, și alta la Priola, de 400 000 t/an.
O conductă subterană va lega complexul de la Priola de cel de la Gela și va transporta etilena necesară pentru obținerea a 150 000 t/an acid acetic și, respectiv, 160 000 t/an acetat de vinil.

★

Societatea Constructors John Broon (CJB) pe baza unui contract semnat cu SAJ, construiește la Leith—Anglia o fabrică de azotat de amoniu care va lucra după tehnologia ICI. Instalația, cu o capacitate de 80 000 t/an, va intra în funcțiune în 1978.

★

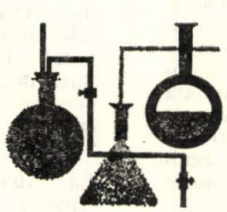
În Anglia, la Brinsworth, a început să se construiască în acest an o instalație de distilare a aerului care va produce zilnic 120 t oxigen gazos, 120 t azot lichid și 4,75 t argon. Investițiile se ridică la 4 mil. lire și urmează să se realizeze pînă în 1978. Produsele finite vor fi livrate societății British Steel pentru noua oțelărie de oțeluri speciale de la Tinsley Park.

★

Pentru dezvoltarea industriei de îngrășăminte în Uniunea Sovietică, s-au contractat noi instalații de mare capacitate.
Astfel, firma Coppée-Rust a contractat livrarea a patru instalații de acid fosforic cu o capacitate de producție de 1 000 t/zi P_2O_5 fiecare folosind procedeul dihidrat Prayon.
Compania franceză PEC a contractat livrarea unei instalații de cristalizare a clorurii de potasiu cu o capacitate de producție de 138 t/h ce se va amplasa la Soligorsk. Noua instalație folosește procedeul MDPA.
La nivelul anului 1980 producția de îngrășăminte potasice a Uniunii Sovietice va atinge 26 mil. t, iar cea de acid fosforic 12,2 mil. t față de 19,1 mil. t îngrășăminte potasice și 3,3 mil. t acid fosforic în anul 1975.
Compania franceză Speichim a contractat livrarea a trei instalații de îngrășăminte complexe de cîte 800 000 t/an fiecare prin procedeul Norsk-Hydro, iar companiile japoneze Mitsui-Toyo au contractat livrarea a două uzine de îngrășăminte complexe de cîte 552 000 t fiecare, folosind tot procedeul Norsk-Hydro.

★

Volumul schimburilor comerciale de produse chimice și materii prime pentru industria chimică dintre Uniunea Sovietică și R. P. Polonă pe anul 1977 este de un miliard de ruble, ceea ce reprezintă o creștere de 19% față de anul 1976, cînd volumul schimburilor de produse chimice dintre cele două țări a fost de numai 841 milioane ruble. În cursul anului 1977, Polonia va exporta în Uniunea Sovietică 750 000 t sulf, 60 000 t carbonat de sodiu, 48 000 t carbid și 50 000 t lacuri și vopsele. De asemenea, va exporta coloranți organici de sinteză și intermediari în valoare de 20 mil. ruble, medicamente în valoare de 100 mil. ruble și produse cosmetice în valoare de 37 mil. ruble.
În compensație, Uniunea Sovietică va exporta în Polonia 12,5 mil. t țiței, produse chimice în valoare de 95 mil ruble, precum și 250 000 t P_2O_5 sub formă de apatită pentru industria de îngrășăminte chimice.



din țările socialiste

U.R.S.S.

În Uniunea Sovietică producția de fibre chimice va atinge în anul 1980, 1,45—1,5 mil. t, ceea ce reprezintă o creștere de 52—56% față de anul 1975. În această perioadă sporul de producție se va realiza prin modernizarea și extinderea uzinelor existente, în cursul actualului cincinal nefiind prevăzută construirea de instalații pe platforme industriale noi, ci numai în cadrul celor existente.

Pe baza analizelor economice efectuate a rezultat că investițiile acordate industriei de fibre chimice se recuperează din beneficii în timp de 3—3,5 ani.

În producția totală de fibre chimice o atenție deosebită se acordă fibrelor sintetice, a căror producție va spori anual cu 16—17%, atingînd în anul 1980 745 000 t și depășind astfel nivelul de producție al fibrelor artificiale.

În cadrul producției de fibre sintetice, cele acrilice și poliesterice vor cunoaște cea mai mare dezvoltare, în anul 1980 ponderea acestora reprezentînd 75% din totalul producției de fibre sintetice.

În cursul cincinalului care s-a încheiat (1971—1975) în Uniunea Sovietică au fost puse în funcțiune instalații de mare capacitate pentru producția de fibre sintetice. Dintre acestea sînt de menționat Uzina de fibre poliesterice de la Moghilev, Uzina de fibre acrilice de la Polotk, Uzinele de fibre poliamidice de la Șekino, Iitomir și Kemerovio, Uzina de fibre artificiale de la Sokol care au fost construite și puse în funcțiune. În aceeași perioadă a început construcția Uzinei de fibre de viscoză de la Krasnoiarsk, a celor de fibre poliamidice de la Grodrov și Barnaul.

În ceea ce privește producția de fibre poliesterice în cincinalul anterior s-a experimentat în fază semiindustrială un procedeu propriu la Moghilev, pe baza căruia s-a pus în funcțiune anul trecut o instalație industrială. Viitoarele linii tehnologice pentru producția de fibre poliesterice vor dispune de capacități de producție de 40 000—50 000 t/an.

În ceea ce privește fibrele acrilice, a căror pondere va reprezenta în anul 1980 aproximativ 30% din totalul producției de fibre sintetice, sporul de producție se va realiza prin reconstrucția sau extinderea uzinelor existente.

Pentru fibrele poliamidice a căror producție va spori pînă în anul 1980 cu 50% față de anul 1975 se prevede modernizarea întreprinderilor existente.

R. S. Cehoslovacă

Producția de fibre chimice din R. S. Cehoslovacă va crește în cursul actualului plan cincinal cu 50%. Producția de fibre sintetice se va dubla, iar din aceasta, cea de fibre polipropilenice va spori de 4,13 ori.

În vederea protejării mediului înconjurător, producția de viscoză se va reduce. În anul 1980 producția de fibre chimice pe locuitor va atinge 13,7 kg, față de 9,2 kg în 1975.

Dinamica producției de fibre chimice, exprimată în mii t în perioada 1975—1980, este următoarea:

	1975	1980
Viscoză	70,9	58,3
Poliamide	36,8	46,1
Poliesteri	23,9	53,4
Polipropilenă	7,2	36,9
Poliolefine (inclusiv cord din fibre de polietilenă)	—	12,4
Total fibre sintetice	67,9	148,8
Total fibre chimice	138,8	207,1

R. P. Ungară

Volumul investițiilor acordate industriei petrochimice ungare în cursul actualului plan cincinal atinge 20 miliarde forinți, iar cel alocat sectorului de materiale plastice, 7 miliarde de forinți. În cursul acestui cincinal va fi pusă în funcțiune la Combinatul chimic de la Borsod o instalație pentru fabricarea policlorurii de vinil cu o capacitate de producție de 150 000 t/an, care va permite atingerea unei capacități totale de producție de policlorură de vinil de 190 000 t/an în anul 1980.

Pe ansamblul industriei chimice valoarea fondurilor de investiții acordate în actualul plan cincinal va fi cu peste 25% mai mare decît a celor afectate în cincinalul anterior. În afara instalației de policlorură de vinil menționată, pe același amplasament va fi pusă în funcțiune și o instalație de sodă electrolitică cu o capacitate de producție de 124 000 t/an, iar în cadrul Combinatului chimic de la Tisa, o rafinărie de țiței cu o capacitate de prelucrare de 3 mil. t/an și o instalație de polipropilenă cu o capacitate de producție de 40 000 t/an. La Niegerujfalii se va pune în funcțiune o instalație de fibre acrilice.

Consumul de îngrășăminte exprimat în kg substanță activă la hectar va spori de la 217 kg în 1975 la 298 kg în 1980, iar consumul de materiale plastice va spori de la 22,8 kg/locuitor în 1975 la 298, kg/locuitor în 1980. În ceea ce privește fibrele chimice, consumul acestora va spori în R. P. Ungară de la 4,7 kg/locuitor în 1975 la 7,4 kg în 1980.

Pe baza dezvoltărilor prevăzute se apreciază că în anul 1980 industria chimică ungară va acoperi 76—78% din necesarul total de produse chimice. În ceea ce privește exportul de produse chimice, 45—48% din valoarea acestuia o va acoperi industria de medicamente, 30% produsele organice și anorganice, iar 20% articolele din materiale plastice și cauciuc, precum și produsele petroliere.

În cursul cincinalului 1971—1975 s-au construit 12 noi instalații de mare capacitate, dintre care sînt de menționat o instalație de amoniac de 1 000 t/zi la Uzina de îngrășăminte de la Pet, o instalație de fabricare a azotatului de potasiu pe baza unei tehnologii sovietice, o instalație pentru fabricarea îngrășămintelor complexe pe licență GEXA, o instalație de uree prin procedeul Stamicarbon cu o capacitate de producție de 200 000 t/an și o instalație de îngrășăminte complexe prin procedeul Norsk Hydro, cu o capacitate de producție de 80 000 t/an.

Dinamica principalelor produse chimice și petrochimice a industriei chimice ungare în perioada 1975—1980 (în mii t) este următoarea:

	1975	1980
Benzină	1 700	2 070
Motorină	3 360	4 000
Păcură	3 400	4 380
Etilenă	130	250
Caprolactamă	6,9	7,0
Benzen	29,5	90,0
Anhidridă ftalică	6,0	21,0
Materiale plastice și rășini sintetice	140	380
Fibre chimice	20,2	28,8
Acid sulfuric	610	630
Amoniac	624	963
Sodă caustică	89	215
Lacuri și vopsele	116	183
Antidăunători, substanță activă	27,5	34,5
Detergenți, substanță activă	15	19

* * *

recenzii

CR. SIMIONESCU şi V. BULACOVSCHI: **Tratat de chimia compuşilor macromoleculari. III,** Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1979, 325 pag.

Cel de-al treilea volum din seria celor patru în care a fost conceput Tratatul de chimia compuşilor macromoleculari este consacrat reacţiilor de policondensare. Metodă clasică de sinteză a polimerilor, care a cunoscut încă din perioada de pionierat a chimiei macromoleculare vaste aplicaţii în obţinerea industrială a unor importante materiale sintetice, ca: răşinele fenolformaldehidice sau fibrele poliamidice, policondensarea şi-a dezvoltat considerabil în ultimii ani bazele teoretice şi experimentale, şi-a îmbogăţit paleta cu noi tipuri de reacţii şi cu noi tipuri de polimeri, oferind în prezent materiale cu proprietăţi din cele mai diverse, diferite de ale polimerilor obişnuiţi, ca în cazul sistemelor policonjugate, heterociclice ş.a.

Răspunzînd unei lacune din literatura noastră ştiinţifică în acest domeniu, lucrarea este de evidentă utilitate. Rod al unui laborios efort de selectare şi de sistematizare, după o concepţie originală, a celor mai reprezentative aspecte ale reacţiilor de policondensare, volumul oferă, într-o tratare riguros ştiinţifică, pe parcursul a 11 capitole, o imagine unitară asupra acestor procese.

În introducerea lucrării se aduc precizări referitoare la terminologia şi sistematizarea reacţiilor şi produşilor de policondensare. Capitolul următor se ocupă de structura şi reactivitatea diferitelor tipuri de monomeri participanţi în procesele de policondensare. În acest context se prezintă ecuaţia Carothers, prin care se corelează funcţionalitatea monomerilor cu gradul de avansare al reacţiei şi cu valoarea medie a gradului de polimerizare, se discută natura grupelor funcţionale, gradul de interacţiune al acestor grupe (exprimat la monomerii bifuncţionali prin raportul k_1/k_2), principiul independenţei reactivităţii grupelor funcţionale de gradul de polimerizare (Flory), precum şi unele abateri, semnalate recent, de la acest principiu.

Din cuprinsul capitolului intitulat „Termodinamica proceselor de policondensare" se menţionează prezentarea ecuaţiei echilibrului de policondensare, precum şi diferitele aspecte ale echilibrelor monomer-polimer şi monomer-combinaţie ciclică. În capitolul următor se tratează aspectul cinetic al reacţiilor de policondensare. Aici sînt tratate stadiile elementare şi particularităţile cineticii acestor procese; în tratarea cinetică a diferitelor tipuri de reacţii (catalizate, necatalizate, reversibile) sînt reliefate dificultăţile ce apar şi simplificările care se impun pentru stabilirea ecuaţiilor cinetice corespunzătoare. În capitolul referitor la distribuţia maselor moleculare ale polimerilor de policondensare, sînt discutaţi factorii care determină şi limitează valoarea masei moleculare medii a polimerului (raportul stoichiometric al grupelor funcţionale, prezenţa substanţelor monofuncţionale, diferitele tipuri de reacţii secundare), precum şi calculul, prin metodele statistică şi cinetică, al distribuţiei maselor moleculare în funcţie de gradul de avansare al reacţiei.

De o cercetare atentă şi multilaterală beneficiază, în capitolele următoare, şi procedeele de policondensare la temperatură joasă, interfazică şi în soluţie; de asemenea, sînt consemnate şi alte procedee, mai noi, de policondensare, cu perspective interesante de aplicare, cum sînt policondensarea electrochimică, cea mecanochimică, dezvoltată de primul autor şi colaboratorii săi, precum şi policondensarea monomerilor în stare adsorbită.

O pondere importantă ocupă în volum prezentarea diferitelor tipuri de compuşi macromoleculari de policondensare. Capitolul respectiv are un caracter monografic complex, incluzînd, pentru fiecare tip de polimer (poliester, poliamidă etc.), diversele căi de sinteză, mecanismul reacţiilor de formare, corelarea dintre structura şi proprietăţile polimerilor obţinuţi, aplicaţii. Tot aici sînt cuprinse tipuri mai noi, „neclasice" de policondensare, ca polirecombinarea, policondensarea oxidativă, policondensarea cu participarea grupei carbonil, ciclopolicondensarea.

Capitolul consacrat policondensării tridimensionale se ocupă de stabilirea punctului de gel, parametru de mare însemnătate teoretică şi practică în sinteza prepolimerilor utilizaţi ca materie primă pentru plasticele reticulate; unor prepolimeri statistici de mare interes practic, cum sînt răşinile de tip alchidic, fenol- şi aminoformaldehidic, le este rezervată o amănunţită trecere în revistă.

Copolicondensarea, procedeu care oferă largi posibilităţi de modificare a structurii şi proprietăţilor polimerilor, este tratată în ultimul capitol al lucrării, a cărui expunere este axată pe problemele referitoare la compoziţia şi microstructura copolimerilor şi care se încheie cu o prezentare a realizărilor practice mai importante în acest domeniu.

Textul lucrării cuprinde trimiteri la o bibliografie selectată însumînd 987 de titluri, în care se remarcă şi aportul românesc în cercetarea reacţiilor de policondensare.

Conceput pe măsura dezvoltării actuale a chimiei macromoleculare, volumul contribuie în mod substanţial la îmbogăţirea acestui sector al literaturii noastre ştiinţifice. Ca şi primele două volume ale tratatului, lucrarea se distinge nu numai prin caracterul său informativ, ci şi printr-unul formativ, adresîndu-se, deopotrivă, atît specialiştilor, pentru care constituie un preţios instrument de concepţie în sfera reacţiilor de policondensare, cît şi studenţilor, cărora le permite abordarea domeniului dintr-o perspectivă modernă.

C. LEONTE şi E. CARP

F. BADEA: Reaction Mechanisms in Organic Chemistry. **Mecanisme de reacţie în chimia organică,** Ediţia a III-a, Editura Abacus Press, Tunbridge Wells, Kent, 1977, 700 pag.

Actuala ediţie apărută în Anglia a cărţii „Mecanisme de reacţie în chimia organică„ de dr. F. Badea, cuprinzînd patru părţi şi 12 capitole este, faţă de precedentele ediţii în limba română, reorganizată şi mult întregită.

Cartea oferă cercetătorului chimist organician o imagine de ansamblu asupra nivelului atins pe plan mondial de ştiinţa chimiei organice, fiind în acelaşi timp un îndreptar şi un ajutor în interpretarea modernă a mecanismelor de reacţie în chimia organică.

În versiunea engleză, partea întîi, introductivă, a suferit schimbări importante faţă de cea română. Ea nu mai începe cu aplicaţiile chimiei cuantice, ci se ocupă de simetria compuşilor organici, de aplicaţiile grupurilor de simetrie în stabilirea structurii şi chiralităţii substanţelor organice, în teoria cuantică a legăturii chimice, la rezolvarea determinanţilor seculari rezultaţi prin aproximaţii Hückel (metoda LCAO-HMO).

Partea a doua, „Reactivitatea chimică", cuprinde teoria generală a echilibrului chimic şi a stării de tranziţie, discută pe larg corelările liniare de energie liberă de tip Hammett, Taft şi Brown. Un capitol nou al acestei ediţii se ocupă de reactanţi şi intermediari de reacţie. Reactanţii sînt definiţi fie din punct de vedere cinetic, prin relaţii de energie liberă, fie prin relaţii termodinamice. Se insistă asupra neconcordanţei dintre cele două scări (de exemplu aciditatea termodinamică şi aciditatea cinetică). În discutarea intermediarilor de reacţie se ţine seama atît de structura acestora definită geometric sau mecanic cuantic, cît şi de chimismul acestor intermediari.

În partea a treia, „Reacţii heterolitice", se tratează despre mecanismele reacţiilor chimiei organice, decurgînd prin intermediari ionici sau stări de tranziţie polare.

În capitolul 5, „Substituţia nucleofilă", alifatică autorul expune cele cîteva criterii care stau la baza discutării unui mecanism de reacţie: a) criteriul cinetic (completat faţă de ediţia în limba română cu criteriul cinetic izotopic şi relaţii de stabilitate-selectivitate); b) criteriul stereochimic şi c) criteriul produşilor de reacţie. Capitolul diferă structural de cele două capitole ale ediţiilor precedente. Literatura este completată cu numeroase noi citate, numărul total de indicaţii bibliografice pentru acest capitol însumînd 340. Şi celelalte capitole sînt însoţite de numeroase citate de literatură. Astfel, „Substituţia electrofilă alifatică" are 119, „Substituţia electrofilă aromatică" 235, iar „Substituţia nucleofilă aromatică" 95. Este de notat că acest bogat material bibliografic nu îngreuiază însuşirea materialului ştiinţific, demonstraţia autorului fiind realizată într-un spirit cursiv, limpede, antrenant.

Ca şi în celelalte ediţii, reacţiile de eliminare şi de adiţie sînt amplu tratate. Un loc aparte îl ocupă studiul stereochimiei reacţiilor de eliminare şi de adiţie cu multiplele posibilităţi de rearanjări moleculare. În aceste capitole, ca de altfel în întreaga lucrare, autorul manifestă o preocupare constantă pentru explicarea în baza teoriei simetriei orbitalilor atomici şi moleculari a ruperii şi refacerii legăturii covalente, sub influenţa temperaturii, a catalizatorilor şi a mediului de reacţie (acid, bazic, protic, aprotic, aprotic dipolar).

De o prezentare specială se bucură capitolele 11 şi 12, cele care se referă la reacţiile homolitice şi, respectiv, la transformările termice şi fotochimice ale compuşilor nesaturaţi.

Se subliniază că în cazul acestor reacţii un rol important îl joacă conservarea simetriei orbitalilor moleculari. Astăzi aceste transformări reprezintă un domeniu de seamă al cercetării ştiinţifice în literatura de specialitate. Se arată că deşi se cunosc în prezent teorii mai cantitative ale transformărilor pericliclice decît teoria lui Woodward şi Hoffmann, regulile stabilite de aceştia au deschis şi continuă să deschidă perspective noi, generînd un material experimental cum puţine teorii au făcut-o înaintea acesteia. Din vastul material consultat (cap. 12—210 indicaţii de literatură), autorul a reuşit să sistematizeze şi să realizeze o schematizare absolut necesară cercetătorilor care se ocupă cu acest dificil domeniu. Fiecare capitol al cărţii este însoţit de probleme. În cele mai multe cazuri, însă, au fost date probleme noi, inspirate în mare parte din literatura apărută după redactarea capitolului respectiv (de exemplu, în capitolul 12 din cele 10 probleme numai 5 corespund problemelor din ediţia precedentă).

Ţinînd seama de faptul că această carte este în special adresată chimiştilor organicieni de peste hotare, autorul a insistat mai mult ca în primele ediţii asupra contribuţiei cercetătorilor români în rezolvarea unor mecanisme de reacţie. De asemenea, trebuie subliniat faptul că materialul grafic este mult mai voluminos, ceea ce permite înţelegerea mai uşoară a materialului prezentat.

F. IORDACHE

* * * Gmelin — Handbuch der anorganischen Chemie. Silber. Teil B 7. Komplexverbindungen mit neutralen und innerkomplexbildenden Liganden: Silber(I)-Komplexe mit Liganden, die S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, B, Si oder Ge enthalten; Silber(II)- und Silber(III)-Komplexe. Register für Silber B 1 bis B 7. Achte völlig neubearbeitete Auflage. **Gmelin, Tratat de chimie anorganică. Argint. Partea B 7. Combinaţii complexe cu liganzi neutri şi formatori de comlecşi interni: complecşi ai argintului (I) cu liganzi ce conţin S, Se, Te P, As, Sb, Bi, B, Si sau Ge; comlecşi ai argintului (II) şi argintului (III). Index pentru volumele Argint B 1 pînă la B 7.** Ediţia a 8-a complet revizuită. Ed. Springer. Berlin — Heidelberg-New York 1976, 430 pag.

Acest volum este ultimul din cele 12 apărute începînd din anul 1970 în care se prezintă o documentare deosebit de bogată cu privire la argint (volumele A 1 pînă la A 4), combinaţiile sale (volumele B 1 pînă la B 7) şi aliajele de argint (volumul C).

În introducere se arată că după volumul Argint B 6, în care sînt descrise combinaţiile complexe ale Ag(I) cu liganzi conţinînd N şi O, volumul de faţă se ocupă în prima parte de ceilalţi complecşi ai Ag(I). Dintre aceştia, complecşii cu liganzi ce conţin S şi P sînt de o importanţă deosebită, atît ca număr cît şi prin aplicaţiile pe care le au, lucru ce se reflectă şi prin spaţiul preponderent pe care îl ocupă în volum.

Astfel, în primul subcapitol sînt descrişi pe parcursul a 185 de pagini complecşii cu liganzi conţinînd S. În cele 7 subîmpărţiri ale acestuia sînt trataţi pe rînd complecşii cu sulfoxizi, cu mercaptani, tioeteri şi tiocetone, cu heterociclii ce conţin atomi de sulf în ciclu, cu acizi tiocarbonici, cu acizi xantogenici, cu acizi tiocarbamici şi cu amide ale acizilor tiocarbonici.

Sînt subliniate aplicaţiile în chimia analitică ale complecşilor argintului cu liganzi conţinînd sulf ca, de exemplu, pentru reacţiile de culoare cu ditizona sau derivaţi ai rodaminei, a căror sensibilitate permite identificarea urmelor de argint, determinarea lor fotometrică şi precipitarea cantitativă a argintului cu acizi ditiocarbamici utilizată în determinările gravimetrice. Liganzi conţinînd sulf sînt utilizaţi şi pentru separarea argintului prin extracţie. De asemenea se menţionează posibilitatea de utilizare a complecşilor argintului cu acizii tiocarbonici şi tiosulfonici, precum şi cu tioureea şi derivaţii săi ca fixatori în procesul fotografic.

În următoarele două subcapitole se descriu complecşii Ag(I) cu liganzi conţinînd seleniu şi telur, complecşi în general mai puţin studiaţi şi de mai mică importanţă, lucru reflectat şi în spaţiul redus pe care îl ocupă în volum.

În continuare sînt prezentaţi complecşii cu liganzi conţinînd fosfor, şi anume: cu fosfină, alchilfosfine, arilfosfine, fosfinoxizi, fosfiţi, esteri şi amide ale acidului fosforic şi ale acidului tiofosforic etc. Se arată că complecşii Ag(I) cu liganzi conţinînd fosfor sînt de regulă foarte stabili. Numărul de coordinaţie 2, caracteristic pentru numeroşi complecşi cu liganzi conţinînd azot, apare rar în cazul celor conţinînd sulf şi fosfor, la care domină numere de coordinaţie mai ridicate, în special 4.

Urmează descrierea complecşilor cu liganzi conţinînd arsen şi apoi două foarte scurte subcapitole ce încheie capitolul mare al complecşilor Ag(I) cu prezentarea celor cu liganzi conţinînd stibiu, bismut, bor, seleniu şi germaniu.

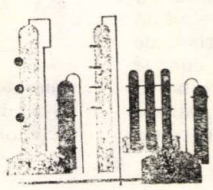
Capitolul 2 conţine complecşii Ag(II). Se relevă faptul că starea de oxidare +2 a argintului, foarte instabilă în compuşii simpli, poate fi în mare măsură stabilizată în combinaţii complexe. Liganzii adecvaţi pentru aceasta sînt heterociclii cu azot ce nu prezintă acţiune reducătoare ca, de exemplu, piridina şi derivaţii săi sau 2,2′-dipiridilul. Cei mai stabili complecşi sînt formaţi de Ag(II) cu porfirinele şi tetraazocicloalcanii în care atomul central de argint este înconjurat de 4 atomi de azot situaţi în acelaşi plan. Aceşti complecşi se formează chiar fără oxidanţi prin disproporţionarea complecşilor corespunzători ai Ag(I), fiind stabili şi în soluţie. Analiza structurală cu raze X a complecşilor Ag(II) cu acizii piridincarboxilici a condus la numere de coordinaţie 4 şi 6 pentru atomul central de argint.

De mai redusă importanţă sînt complecşii Ag(III) prezentaţi în capitolul 3 pe parcursul a 7 pagini. Se arată că pentru stabilizarea stării foarte labile de oxidare +3 a argintului se pot utiliza liganzi cu duble legături conjugate conţinînd azot, în primul rînd biguanidul şi derivaţii săi. Atomul central de argint este înconjurat şi în aceşti complecşi de 4 atomi de azot situaţi în plan la aproape aceeaşi distanţă.

În ultima parte volumul conţine un index de formule în care toţi liganzii organici sînt puşi în ordinea formulelor brute, iar liganzii mai importanţi precum şi clasele de substanţe se pot găsi în ordine alfabetică şi într-un index de subiecte. În acest fel studierea celor 7 volume ale monografiei cu privire la compuşii argintului devine uşor accesibilă.

Întregul material este prezentat într-o formă clară şi concisă. La marginea paginilor, titlurile capitolelor, a subcapitolelor şi a paragrafelor textului în limba germană sînt dublate de traducerea lor în limba engleză. Ilustrarea bogată reuşeşte vizualizarea a numeroase structuri cristaline ale compuşilor precum, şi a variaţiei diferitelor proprietăţi ale acestora. Se pune astfel la dispoziţia specialiştilor o sinteză a stadiului actual al cunoştinţelor în chimia argintului şi a compuşilor săi, indispensabilă pentru activitatea practică şi de cercetare în acest domeniu.

I. C. CIUREA



documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Entalpii de amestec ale polioxietilenglicolilor în benzen, tetraclorură de carbon, metanol și etanol. Cu ajutorul unui calorimetru izoterm cu schimbare de fază, s-au determinat entalpiile de amestec ale polioxietilenglicolilor cu mase moleculare medii de 200, 400, 990, 1460 și 4150 în solvenții indicați în titlu. Dependența de temperatură a entalpiilor de amestec arată că benzenul și tetraclorura de carbon formează complecși cu acești glicoli, la temperaturi joase, iar poliglicolii desfac structurile intermoleculare existente în metanol și în etanol.

Lakhanpal, M. L., Sharma, S. C., Krishan, B. și Parashar, R. N., Indian J. Chem., **14** A, nr. 9, sept. 1976, p. 642—644.

Calculul izotermelor de adsorbție din forma semnalului cromatografic. Pentru determinarea izotermei de adsorbție trebuie cunoscute: suprafețele generate de semnalul cromatografic pentru diferite cantități de compus injectat în coloană, cantitatea de adsorbant din coloana cromatografică, debitul de gaz purtător și viteza de rulare a hîrtiei de înregistrare. Se descriu: relația de calcul, modul de lucru și rezultate experimentale în cazul adsorbției *n*-hexanului, ciclohexanului și benzenului pe alumină. Se calculează valorile căldurilor de adsorbție.

Neumann, M. G., J. Chem. Educ., **53**, nr. 11, noiemb. 1976, p. 708—710.

Volumele parțial molare ale alcanolilor normali în soluții apoase de dodecilsulfat de sodiu. Este cunoscut că adăugarea de mici cantități de alcanol coboară concentrația micelară critică a agenților activi de suprafață. S-a căutat să se considere diferiți factori în vederea explicării fenomenului pe baza premizei că alcanolul adăugat este repartizat între faza micelară și cea generală.
În studiul efectuat de autori, volumele parțial molare ale unor alcanoli normali, $C_mH_{2m+1}OH$, cu $m = 1 — 10$, în soluții apoase de dodecilsulfat de sodiu au fost stabilite la 25°C, cu ajutorul unei metode dilatometrice, S-a constatat că în cazul cînd $m = 4—7$, apar diferite volume parțial molare la valori superioare și inferioare de concentrația micelară critică și că asemenea diferențe nu apar cînd $m = 1—3$ și 8—10. Pe baza rezultatelor volumetrice este estimat coeficientul de repartiție între faza micelară și cea generală.

Manabe, M. Shirama, K. și Koda, M., Bull. Chim. Soc. Japan, **49**, nr. 11, noiemb. 1976, p. 2904—2907.

Caracterizarea prin spectroscopia IR a suprafeței de α-alumină. Pentru a înțelege mai bine chimismul suprafeței aluminelor de tranziție s-a pornit de la cunoașterea caracteristicilor ionilor de aluminiu în situații mai simple; în consecință s-a ales pentru aceasta α-alumina, în care aluminiul se găsește numai sub formă de cation, care este în coordinație octaedrică. Spectrele obținute sînt interpretate ținînd seama de condițiile de preparare a α-aluminei și de posibilitatea existenței grupelor OH adsorbite.

Morterra, C., Ghiotti, G., Garrone, E. și Boccuzzi, F., J. Chem. Soc., Faraday I, **72**, nr. 12, dec. 1976, p. 2723—2734.

Oxidarea oxidului de carbon peste sescvioxid de crom. II. Comportarea la adsorbție a CO și CO_2. Comportarea la adsorbție a oxizilor de carbon pe suprafața de Cr_2O_3 a fost studiată de diferiți cercetători prin diverse metode de investigare.
Autorii prezentului articol au studiat comportarea la adsorbție a oxidului de carbon și bioxidului de carbon pe suprafața oxidată și redusă a catalizatorului de α-Cr_2O_3 folosind în acest scop a metodă de răspuns tranzitoriu. După curbele de răspuns obținute pentru concentrația de gaz efluent cum și după conductivitatea electrică a catalizatorului rezultă că nici un oxid de carbon nu este adsorbit pe suprafața oxidată a catalizatorului; în schimb sînt adsorbiți pe suprafața redusă a catalizatorului. Adsorbția oxidului de carbon este aproape reversibilă, pe cînd aceea a bioxidului este atît reversibilă cît și ireversibilă. Faptul că oxigenul accelerează desorbția oxidului și bioxidului de carbon este atribuit influenței oxigenului adsorbit asupra micșorării gradului de nesaturare coordinativă a ionilor Cr^{3+}.

Kobayashi, M., Date, T. și Kobayashi, H., Bull. Chem. Soc. Japan, **49**, nr. 11, noiemb. 1976, p. 3014—3017.

Hidrogenări electrochimice și catalitice. Aspecte comune și diferențe. Lucrarea reprezintă un studiu comparativ, pe baza unei vaste documentări, între hidrogenarea prin cataliză eterogenă în soluție și hidrogenarea electrochimică pe catozi cu mare supratensiune de hidrogen. Hidrogenarea catalitică se desfășoară după un mecanism radicalic care este schițat în lucrare. Atomii de hidrogen adsorbiți, care formează produsul intermediar, determină totodată și potențialul. La hidrogenarea electrochimică, la potențiale negative, din substrat se formează mai întîi anioni radicalici care, printr-un mecanism ionic, trec apoi în produsul de hidrogenare. Se cunosc și cazuri în care se realizează o hidrogenare catalitică pe cale electrochimică pe electrozi-catalizatori, respectiv o hidrogenare electrochimică după metoda catalitică.
Articolul are 121 de referințe bibliografice.

Beck, F., Chem.-Ing.-Tech., **48**, nr. 12, dec. 1976, p. 1096—1105.

Potențiale interionice pentru cloruri de metale alcaline. Au fost examinate diverse modele pentru potențialele interionice în clorurile de metale alcaline. Parametrii acestor potențiale s-au determinat ajustîndu-i după proprietățile de echilibru, elastice și dielectrice ale fiecărei substanțe. Pe cale grafică s-au comparat potențialele între ele, cu potențialele obținute teoretic de Kim și Gordon și cu potențialul obținut anterior de Catlow, Diller și Norgett, ajustîndu-le cu proprietățile a 16 halogenuri alcaline, în mod simultan. S-au calculat proprietățile de defecte intrinseci ale 4 cloruri, pornind de la aceste potențiale. Rezultatele arată că, este posibil să se deducă potențiale adecvate de două corpuri pentru aceste săruri, ajustîndu-le la proprietățile lor macroscopice; totuși, s-a tras concluzia, la care au ajuns anterior și Catlow, Diller și Norgett, că la aceste potențiale este necesar să se accentueze interacțiunea anion-cation, neglijînd complet interacțiunile Van der Waals dintre vecinii cei mai apropiați. Sub aspectul rezultatelor calculului de defecte, includerea forțelor necentrale nu ameliorează potențialul.

Corish, J.: Parker, Brenda, M. C. și Jacobs, P. W. M., Canadian Journal of Chemistry — Journal canadian de chimie, **54** nr. 24 (15 decembrie 1976) pag. 3839—3849

Randamente de ozon prin radioliza cu Febetron a amestecurilor de oxigen — gaze rare. S-au măsurat randamente de ozon obținute prin iradierea cu Febetron a amestecurilor conținînd 1—50% mol: oxigen și fiecare din cele 5 gaze rare. Valorile maxime $G(O_3)$ calculate utilizînd exclusiv energia absorbită în gazul rar se obțin, adăugînd mai puțin de 10% oxigen și sînt următoarele: 16 pentru He, 14 pentru Ne, 11 pentru Ar, 10 pentru Kr și 12 pentru Xe, în fiecare caz factorul de incertitudine fiind mai mic de ±10%. Dacă se adaugă 0,2% mol. SF_6, randamentele de mai sus se reduc cu valorile 6, 5, 1, 2 și 2, 5, respectiv. Aceste valori sînt comparate cu cele obținute pornind de la randamentele corespunzătoare stărilor ionice și excitate și cu contribuțiile electronilor subexcitați.

Boyd, A. W., Miller, O. A. și Selkirk, E. B., Can. J. Chem. 55 nr. 2 (15 ianuarie 1977) pag. 203—209

Adsorbția amestecurilor gazoase pe suprafețe solide heterogene: Comportarea Jovanović locală. S-a analizat adsorbția amestecurilor gazoase binare pe suprafețe omogene și heterogene. Pentru suprafețele omogene se

propune izoterma de adsorbție Jovanović pentru amestecurile de gaze. Totuși, pentru suprafețe heterogene, izoterma de adsorbție a amestecurilor de gaze este exprimată printr-o integrală dublă. Izotermele de adsorbție a amestecurilor de gaze pe suprafețe heterogene se calculează, utilizînd o distribuție de energie gaussiană bidimensională și ecuația Jovanović pentru amestecurile gazoase. Ecuațiile de mai sus au fost testate pentru numeroase izoterme de adsorbție experimentale.

Jaroniec, M. și Tóth, J., Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, **91** nr. 2 (1976) pag. 153—163.

Cinetica degradării fotooxidative a cauciucului butil, studiată cu ajutorul difuziunii luminii. S-a studiat cinetica degradării fotooxidative a cauciucului butil, la 366 nm și flux constant de $1{,}68 \cdot 10^{-8}$ Einstein/s, în absența și în prezența a 0,1% (g/g) alilfenilmercur dispersat în filmul de polimer și în intervalul de temperatură de 265—293 K. Procesul de rupere a catenelor macromoleculare a fost urmărit prin tehnica difuziunii luminii, observîndu-se schimbarea în timp a masei moleculare medii. Se discută mecanismul degradării și efectul radicalilor alil proveniți din derivatul mercuric.

Chandra, R. și Bhatnagar, H. L., Indian J. Chem., **14** A, nr. 7, iul. 1976, p. 469—473.

Mecanismul de reacție la dehidrogenarea-hidrogenoliza *n*-pentanului peste Ru-Al_2O_3. În lucrări anterioare, autorii au studiat dehidrogenarea-hidrogenoliza *n*-pentanului peste Ru—Al_2O_3, la XXX 450—490°C. Deosebită atenție a fost acordată naturii fizico-chimice a catalizatorului, centrelor lui active, cineticii de reacție, ordinelor de reacție parțiale în raport cu hidrocarbura și cu hidrogenul, selectivității reacției etc.
În lucrarea de față, pe baza rezultatelor anterioare precum și a unor noi rezultate obținute în plus sînt trase concluzii cu privire la mecanismul reacției de dehidrogenare-hidrogenoliză a *n*-pentanului folosind drept catalizator Ru—Al_2O_3. Se consideră că etapa determinantă de viteză este reacția la suprafață între intermediarul parțial dehidrogenat și hidrogen, ambii adsorbiți. Adsorbția reactanților și desorbția produselor de reacție sînt reacții mai lente.
Urmînd procedura Hougen-Watson, se dau ecuații pentru cele trei variante de mecanisme propuse pentru: mecanismul tip Rideal; suprafața omogenă, cu predominarea reacției la suprafață; suprafață eterogenă, cu predominarea reacției la suprafață.

Mao, L. V., Forni, L. Ragaini, V. și Carvani, L., Chim. Ind. (Milano), **58**, nr. 11, noiemb. 1976, p. 766—768.

Cinetica și mecanismul oxidării toluenilor cu tetraacetat de plumb. S-a studiat cinetica oxidării următorilor compuși: toluen, *p*-xilen, *p*-metoxitoluen, difenilmetan, trifenilmetan și fluoren de către acetatul de plumb, în soluție de acid acetic/acetat de sodiu, la 80°C. Pentru primii trei compuși se evidențiază un ordin de reacție egal cu 2, iar pentru ultimii trei, un ordin de reacție egal cu 1. Ordinul de reacție în raport cu acetatul de Pb este 1 în toate cazurile studiate. Se remarcă o dependență pronunțată a vitezei de oxidare în funcție de sistemul de solvent întrebuințat. Ionii Cl^- și Mn^{2+} catalizează oxidarea în timp ce prezența apei în cantități mici nu afectează viteza de reacție.

Radhakrishnamurti, P. S. și Mahapatro, S. N., Indian J. Chem., **14** A, nr. 7, iul. 1976, p. 478—481.

Cercetări de cinetică de reacție pe soluții și preparate solide de fenoximetilpenicilină. Hidroliza penicilinei V a fost studiată de unii cercetători. Nu s-a urmărit, însă, cantitativ seria de reacții de degradare deoarece nu se cunoșteau metode de analize pentru determinarea produselor intermediare.
Autorii au efectuat un studiu cinetic a hidrolizei fenoximetilpenicilinei de potasiu în soluții apoase tamponate la *p*H de 3—12. S-a constatat că la *p*H de 3—7, produsele de hidroliză sînt acidul fenoximetilpeniciloic și acidul α- și ß-fenoximetilpeniloic, pe cînd în mediu alcalin, produsul de hidroliză este numai acidul fenoximetilpeniloic. Sînt discutate vitezele de reacție și mecanismul hidrolizei ale fenoximetilpenicilinei și ale produselor intermediare. Viteza de hidroliză are un minim la *p*H de 5,7. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție a penicilinei V în soluții apoase arată că relația lui Arrhenius este respectată.
În stare solidă, fenoximetilpenicilina este hidrolizată la acidul fenoximetilpeniciloic și la acidul fenoximetilpeniloic. Hidroliza se face cu apă. S-a constatat că în acest caz, dependența de temperatură a vitezei de reacție nu ascultă de relația lui Arrhenius.

Hartmann, V., Rödiger, M. și Schnabel, G., Pharm. Ind. **38**, nr. 11, noiemb. 1976, p. 991—997.

Cinetica reducerii platinei (IV) de către staniu (II) și cupru (I) în soluții apoase de cloruri. A fost determinată prin metode spectrofotometrice și amperometrice mărimea constantelor reacțiilor redox pentru Pt^{IV} + + Sn^{II} și Pt^{IV} + Cu^{I}, în diferite condiții. Viteza reducerii Pt^{IV} de către Sn^{II} este mai mare decît aceea a formării unui complex între Pt și Sn. Viteza de reducere de către staniu variază linear cu creșterea concentrației clorurilor în soluții de azotat sau sulfat. Se dă o explicație posibilă pentru valorile mai ridicate obținute în soluții de perclorat. Rezultatele obținute pentru sistemul Pt^{Iv} + Cu^{I} arată că se formează intermediar Pt^{III}. Această formă intermediară nu a putut fi însă pusă în evidență în cazul reducerii cu Sn^{II}, Mecanismul ambelor reacții este discutat în amănunt în articol.

Moodley, K. G. și Nicol, M. J. Chem. Soc., Dalton Trans., nr. 3, 1977, p. 239—243.

Studii asupra catalizatorilor de oxidare eterogenă. 2. V_2O_5 + MoO_3 și alte sisteme binare care conțin oxizi. Studii privind sistemul catalitic V_2O_5 + MoO_3 au arătat că MoO_3 are mai puțin rolul de promotor în reacții de oxidare, deoarece el însuși are rol de catalizator. În sistemul catalitic V_2O_5 + ZrO_2, oxidul de Zr acționează ca promotor. Alte sisteme studiate: V_2O_5 + ZnO, Nb_2O_5 + + TiO_2, MnO_2 + MoO_3 și CuO + Cr_2O_3. Tehnicile experimentale aplicate sînt: analiza termică, spectroscopia IR, UV, difracția razelor X, conductibilitatea electrică.

Cole, D. J., Cullis, C. F. și Hucknall, D. J., J. Chem. Soc., Faraday I, **72**, nr. 12, dec. 1976, p. 2744—2752.

Studiul electrochimic al catalizatorilor de paladiu-cupru. Studiul urmărește corelarea dintre compoziție, sorbția de hidrogen și activitatea catalitică a catalizatorilor de Pd—Cu sub formă de pulbere și care conțin 0, 10, 20, 30 și 40% atomi-gram de Cu. Măsurătorile galvanostatice s-au efectuat în soluție 1 n de NaOH, iar măsurătorile potențiodinamice în soluție de H_2SO_4 1 n, la temperatura camerei. Activitățile catalitice s-au determinat în reacția de hidrogenare în fază lichidă în condiții ambiante.

Mallát, T., Petró, J., Polyánszky, E. și Máthé, T., Acta Chim. Acad. Sci. Hung, **90**, nr. 4, 1976, p. 333—344.

Proprietățile catalitice ale catalizatorilor $AlPO_4$ — Al_2O_3. Fosfații de aluminiu sînt utilizați drept catalizatori sau suport pentru catalizatori în cazul deshidratării alcoolilor, al oligomerizării olefinelor inferioare și al cracării hidrocarburilor. În studiul efectuat au fost cercetați o serie de catalizatori de tipul $AlPO_4$—Al_2O_3 de diferite concentrații în vederea comparării proprietăților lor catalitice cu cele ale catalizatorilor de tipul SiO_2—Al_2O_3. Catalizatorii de $AlPO_4$—Al_2O_3 au fost obținuți prin precipitarea cantităților corespunzătoare de $Al(NO_3)_3/(NH_4)_2HPO_3$ în soluție, cu amoniac la *p*H = 6. După îmbătrînirea la 100°C în soluție, precipitatul a fost uscat la 100°C și apoi încălzit la 500°C în curent de azot. Reacția studiată a fost deshidratarea izopropanolului. În cazul catalizatorului studiat s-a observat că în activitatea specifică, ks, apare un maximum între 80—90 mol. % $AlPO_4$, iar energia de activare descrește

cu cît creşte conţinutul în $AlPO_4$. Din datele obţinute reiese că în sistemul $AlPO_4$—Al_2O_3 mici cantităţi de Al_2O_3 se depun în reţeaua de $AlPO_4$.

Wendt, G. şi Linström C. F., Z. Chem. (Leipzig), **17**, nr. 1, ian. 1977, p. 37—38.

Metode care se aplică în fază lichidă pentru măsurarea proprietăţilor de suprafaţă ale catalizatorilor solizi şi ale adsorbanţilor. În articol sînt descrise pe larg metodele care se aplică sistemelor în fază lichidă şi care conţin catalizatori sau adsorbanţi, în vederea determinării ariei specifice, porozităţii şi naturii chimice a suprafeţei solide. În cazul determinării ariei specifice se tratează: adsorbţia selectivă a unui singur component din soluţie, interpretarea datelor de adsorbţie din soluţie, soluţii întrebuinţate în aceste determinări, adsorbţia din soluţii binare etc. Tabelar sînt prezentate numeroase date privind rezultatele obţinute prin aplicarea metodelor descrise.
Articolul este însoţit de 272 trimiteri bibliografice.

Choudhary, V. R., J. Scient. Indian Res., **35**, nr. 4, apr. 1976, p. 213—230.

Dispersia, componenţa fazică şi superficială, ca şi structura electronică a sistemelor de catalizatori bimetalici. În cadrul studiilor întreprinse asupra catalizei eterogene, s-a pus problema stabilirii modului în care activitatea, selectivitatea şi stabilitatea catalizatorilor sînt influenţate de compoziţia aliajului respectiv, ca şi de modul de preparare şi de condiţiile de reacţie şi de regenerare. În articol se tratează modul în care poate fi îmbunătăţită suprafaţa catalitic activă a unui catalizator de platină prin adaosuri de reniu, ca şi efectul îmbogăţirii suprafeţei active a sistemelor de aliaje Ni—Me, Pd—Me, Pt—Me cu adaosuri diferite de metale ca: Al, Au, Ag, Cu, Pd, Sn. Pentru structura electronică a aliajelor au fost stabilite noi modele teoretice, în concordanţă cu datele experimentale. Acestea oglindesc tot mai mult proprietăţile electronice ale ambilor componenţi metalici.

Engels, S., Wilde, M. şi Trân-kim-Thanh, Z. Chem. (Leipzig), **17**, nr. 1, ian. 1977, p. 10—14.

Cercetarea procesului de regenerare termică a mercurului din catalizatorii uzaţi din producţia clorurii de vinil. Drept catalizator pentru reacţia de sinteză a clorurii de vinil din acetilenă şi acid clorhidric se utilizează clorura mercurică depusă pe un suport de cărbune activat. S-au efectuat cercetări în vederea regenerării complete a mercurului din catalizatori prin disocierea termică a acestora, la temperaturi cuprinse între 500—900°C.
S-a realizat o recuperare practic totală a mercurului, conţinutul de mercur rezidual fiind de circa 10 p.p.m.

Jodko, C. şi Sztark, W., Przem. Chem., **56**, nr. 2, febr. 1977, p. 90—91.

INGINERIE CHIMICĂ

Interacţiunea între jeturi şi paturi fluidizate. Un interes crescînd prezintă comportarea jeturilor în paturi fluidizate în legătură cu proiectarea distribuitoarelor de gaze şi influenţa lor asupra comportării unui pat fluidizat de a formă bule, Sînt descrise modele de interacţiuni între jeturi şi paturi fluidizate în funcţie de orientarea duzei şi este indicată o relaţie privitoare la comportarea jetului în diferite condiţii operaţionale. În continuare este arătat un studiu pentru jeturi de gaz care interacţionează cu paturi de particule fine. Se indică faptul că teoria jeturilor turbulente submersate poate fi aplicată cu bune rezultate pentru interpretarea datelor momentului, schimbului de masă şi de căldură în regiunea de expansiune rectilinie a jetului. Prevederile teoretice sînt în bună concordanţă cu rezultatele experimentale.

De Michele, G., Elia, A. şi Massimilla, L., Ing. Chim. Ital., **12**, nr. 11—12, noiemb.-dec. 1976, p. 155—162.

Stabilirea excesului de aer pentru arzătoare, în funcţie de compoziţia de echilibru a produselor de ardere. Utilizînd un program de calcul, se determină compoziţia de echilibru şi temperatura maximă în sistem, pentru combustia metanului, etanului, propanului şi a gazului natural (95% CH_4), în funcţie de excesul de aer, la presiunea constantă de 1 atm. Rezultatele sînt prezentate în tabele. Se evidenţiază unele erori existente în lucrări de specialitate, ca de exemplu afirmaţia conform căreia la exces de aer zero, concentraţia de O_2 în gazele de ardere este nulă. Datele obţinute sînt aplicate în evaluarea şi îmbunătăţirea eficienţei cuptoarelor industriale; fiecare cuptor reprezintă un caz particular datorită efectelor cinetice diferite.

Heenan, W. şi Dalton, C., Hydrocarbon Processing, **56**, nr. 2, febr. 1977, p. 85—88.

Folosirea unor tehnici de optimizare la calcularea distilărilor. Sînt discutate diferitele programe de computer existente în prezent pentru calcule de distilare. În continuare se descrie o metodă după care un program de valorificare poate fi modificat în vederea efectuării de calcule de construcţii în instalaţii de distilare prin introducerea unei scheme simple de optimizare. Această schemă este suprapusă pe un matrix-algoritm trigonal. Ca exemplu a fost ales şi discutat un turn de depropanizare.

Korelitz, T. H. şi Huang, C. C., Erdöl u. Kohle — Erdgas — Petrochemie, **29**, nr. 12, dec. 1976, p. 549—550.

Modul de funcţionare a unor coloane cu umplutură. Coloanele cu contracurent prevăzute cu umplutură reprezintă aparaturi de mare importanţă pentru industria chimică. Realizarea în bune condiţii a unor procese în asemenea coloane ridică probleme legate de cunoaşterea unor parametri operaţionali atît pentru ridicarea eficacităţii coloanelor cît şi pentru proiectarea aparatelor.
În articol se discută unele aspecte legate de parametrii operaţionali ca; pierderea de presiune, suprafaţa activă, schimbul de masă controlat de stratul limită lichid la absorbţia în coloanele cu umplutură. Este derivată o relaţie empirică care este introdusă în modelul Şavoroncov pentru calcularea pierderii de presiune într-o coloană cu umplutură umedă. Relaţia este în concordanţă cu datele experimentale obţinute pentru diferite umpluturi, diferite viscozităţi ale lichidului de umezire şi diferite diametre ale coloanelor. Este tratată de asemenea problema suprafeţei specifice a umpluturilor şi posibilităţile de stabilire ale acesteia. Se indică o relaţie pentru calcularea coeficientului de transfer de masă a umpluturilor formate din diferite materiale.
Articolul are 61 de referinţe bibliografice.

Kolev, N., Chem.-Ing.-Tech., **48**, nr. 12, dec. 1976, p. 1105—1112.

Problemele contemporane ale ingineriei chimice. Se expun o serie de probleme fundamentale, caracteristice pentru ingineria chimică contemporană şi anume: fundamentarea teoretică a proceselor chimice; modelarea şi transpunerea la scară; intensificarea proceselor; mărirea productivităţii agregatelor individuale; elaborarea unor procese principial noi; aplicarea ciberneticii chimice; probleme legate de ecologie; probleme privind instruirea şi specializarea cadrelor.

Romankov, P. G., Him. Ind. — Sofia, **49**, nr. 1, ian. 1977, p. 22—27.

COROZIUNE

Dizolvarea şi pasivizarea nichelului. S-au cercetat prezenţa şi natura speciilor formate la suprafaţa unui electrod de Ni după polarizarea în H_2SO_4 0,5 m şi în H_2SO_4 0,5 m cu 0,005 m sulfat de Ni, prin spectroscopie fotoelectronică de raze X. S-au detectat nouă specii diferite dintre care două sînt sulfuri, şi s-au determinat compoziţia straturilor din regiunile activă, prepasivă, pasivă şi transpasivă. Grosimea filmului în regiunile pasivă şi trans-

pasivă a fost calculată, presupunînd existența unui strat continuu, obținîndu-se o valoare de 10—20 Å.

Dickinson, T., Povey, A. F. și Sherwood, M. A., J. Chem. Soc., Faraday I, 73, nr. 2, febr. 1977, p. 327—343.

Posibilități de aplicare în strat superficial al ruginei și peliculelor de oxid. Articolul cuprinde descrierea posibilităților de obținere la suprafața metalelor a unui strat de rugină, sau a unor pelicule de oxid, care prezintă o serie de avantaje și în primul rînd servește ca un strat protector contra ruginirii mai departe a metalului, Se propun diferite procedee pentru stabilizarea ruginei, ca și pentru conversia acesteia. Stratul de rugină obținut după tratare poate fi ușor îndepărtat la nevoie, sau poate servi ca fond pentru lăcuire.

Straschill, M., Seifen-Ole-Fette-Wachse, 103, nr. 3, febr. 1977, p. 73—75.

CHIMIE ANORGANICĂ

Chimia difluorurii de siliciu. Prepararea relativ ușoară, coroborată cu stabilitatea mai mare a SiF_2 în comparație cu CF_2, face din SiF_2 un compus interesant și convenabil pentru studiu chimic. Sînt prezentate: reacția de preparare, reacțiile formei polimere $(SiF_2)_x$, reacțiile SiF_2 cu O_2, S, Se, H_2O, H_2S, CH_3OH, hidrocarburi nesaturate, aromatice, alte reacții, studii sectoscopice. Se apreciază că, față de posibilitățile de aplicare a reacțiilor sale, SiF_2 a fost și este încă prea puțin studiată.

Perry, D. L. și Margrave, J. L., J. Chem. Educ., 53, nr. 11, noiemb. 1976, p. 696—699.

Formarea fibrelor din rocă bazaltică. Se descriu proprietățile de care depinde posibilitatea transformării rocilor bazaltice în fibre precum și procesul de laborator aplicat în acest scop. Se prezintă proprietățile mecanice ale fibrelor astfel obținute.

Sheldon, G. L., Plat. Metals Rev., 21, nr. 1, ian. 1977, p. 18—24.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Influența modalității de adăugare de calce și de agenți floculanți asupra sedimentării hidroxidului de magneziu obținut din saramura de apă de mare. Sursa cea mai importantă de obținere de oxid de magneziu este apa de mare. În ultimii ani au fost intensificate studii privind producerea de oxid de magneziu nu direct din apa de mare ci din apa de mare concentrată, care este un subprodus de la alte procese industriale.

Autorii au efectuat un studiu experimental cu privire la parametrii care guvernează sedimentarea precipitatului obținut din saramura biconcentrată de apă de mare, după adăugare de calce. Scopul studiului a fost minimalizarea dimensiunilor sedimentului și îmbunătățirea procesului. Pe bază de date experimentale se deduce că modalitatea de adăugare de calce influențează sensibil viteza operațiilor de obținere a oxidului de magneziu. Folosirea de polielectroliți anionici drept agenți de floculare îmbunătățește ulterior caracteristicele de sedimentare a precipitatului. Acțiunea de floculare este legată esențialmente de capacitatea floculantului de a stabili numeroase legături van der Waals cu mai multe particule în suspensie.

Bandani, V., Di Giacomo, G. și Foscolo, P. U., Chim. Ind. (Milano), 58, nr. 11. noiemb. 1976, p. 762—765.

Instalații de mare capacitate pentru separarea oxigenului și azotului. În momentul actual O_2, N_2 și gazele rare sînt obținute prin separarea lor din aer prin procedeul criogenic sau prin adsorbție. Factorii care trebuie luați în considerare în proiectarea unei instalații de separare a aerului sînt discutați din punct de vedere calitativ și cantitativ: calitatea produselor, consumul de energie, nivelul valoric al investițiilor, puritatea și starea de agregare a produselor, numărul de produse, flexibilitatea instalației, costul de fabricație și valoarea întreținerii, dimensiunile admise ale instalației.

Springmann, H., Hydrocarbon Processing, 56, nr. 2, febr. 1977, p. 97—101.

Îndepărtarea bioxidului de sulf din gazele reziduale cu ajutorul amoniacului. Se prezintă problema nocivității bioxidului de sulf din atmosferă și stadiul actual al procedeelor de îndepărtare a SO_2 din gazele reziduale prin procedee amoniacale. Se descriu procedeele: „Cominco", bazat pe reacția reversibilă.

$2(NH_4)HSO_3 \rightleftharpoons (NH_4)_2SO_3 + SO_2 + H_2O$, procedeul aplicat la scară industrială; „Fulham-Simon-Carves„, aflat în fază de experimentare industrială, bazat pe reacția de oxidare a SO_2 pînă la $(NH_4)_2SO_4$; procedeul „Ammonsulf„, bazat pe absorbția oxizilor de sulf, în trepte succesive, în soluții amoniacale urmată de o reacție de reducere cu H_2S pînă la sulf elementar.

Rosendahl, F., Prezm. Chem., 56 nr. 2, febr. 1977, p. 70.

ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

Nomograme pentru determinarea raportului între materiile prime în procesul de fabricație al superfosfatului triplu. Pe baza raportului tehnologic optim necesar P_2O_5 CaO în procesul de fabricare a superfosfatului triplu, au fost deduse ecuațiile prin care se iau în considerație principalele variabile ale procesului (compoziția chimică a fosforitei; concentrația acidului fosforic de extracție, conținutul de fosfogips în acidul fosforic; variația raportului P_2O_5/CaO în produsul finit ș.a.). Ecuațiile au fost transpuse în nomograme, cu ajutorul cărora se pot calcula ușor și repede atît necesarul de materii prime, cît și corecțiile care trebuie efectuate pentru realizarea unor indici optimi ai procesului.

Nikolov, J. R. și Grîncearov, J. N., Him.-Ind.-Sofia, 49, nr. 1, ian. 1977, p. 20—22.

CHIMIE ORGANICĂ

Cu privire la hidroformilarea propenei-1-^{14}C. Natura și comportarea intermediarului olefină-catalizator care permite olefinei, în cazul hidroformilării cu catalizator de cobalt, să formeze diferite produse izomere, nu este încă bine lămurit. Pentru obținerea de informații semnificative în această problemă, autorii au studiat hidroformilarea propenei-1-^{14}C, ținînd seamă că această olefină face posibilă obținerea de alte olefine identice din punct de vedere chimic. S-a lucrat la presiuni ridicate de CO și H_2, în prezență de $Co_2(CO)_8$; temperatura din autoclavă s-a menținut constantă la 100°C. Ca produse de hidroformilare au fost obținute: 48% *n*-butanal-2-^{14}C, 32% *n*-butanal-4-^{14}C și 20% 2-metilpropanal-3-^{14}C.

Raportul dintre viteza de izomerizare a complecșilor olefină-catalizator și viteza de formare a aldehidelor este aproximativ doi.

Piacenti, F., Bianchi, M., Frediani, P., Matteoli, U. și Lo Moro, A., Chim. Ind. (Milano), 58, nr. 11, noiemb. 1976, p. 759—761.

Carbonilarea de olefine, alcooli si hidrocarburi saturate, folosind catalizatori de Cu(CO)*n* și $Ag(CO)_2^+$ în BF_3-H_2O. În continuarea unor lucrări anterioare autorii au studiat reacția dintre oxid de carbon cu olefine, alcooli și hidrocarburi saturate folosind catalizatori de carbonili de cupru și carbonili de argint, la temperatura normală și presiune atmosferică, în soluții de $BF_3—H_2O$. În aceste condiții de lucru s-au realizat, cu randamente ridicate, acizi *terț.* — carboxilici. În cazul dienelor și diolilor rezultă amestecuri de acizi monocarboxilici, acizi dicarboxilici și lactone. Nu s-a constatat diferența de comportare între cei doi catalizatori folosiți. Vitezele de reacție la alcoolii primari sînt mici, dar cresc prin adaos de acid sulfuric. Adaosul

de acid sulfuric nu influenţează, însă, vitezele de reacţie la *terţ.* -alcooli, *sec.* -alcooli şi la olefine. Adaosul de acid fosforic descreşte randamentul în acid carboxilic şi viteza de reacţie.

Souma, Y. şi Sano, H., Bull. Chem. Soc. Japan, **49**, nr. 11, noiemb. 1976, p. 3296—3299.

Reacţii de orto-metalizare. Chimia organometalică a influenţat, în special în ultimul timp, numeroase domenii ştiinţifice, deosebit de importante mai ales în chimia de sinteză. Din nenumăratele reacţii organometalice, în articol se studiază o serie de metode de obţinere a unor combinaţii cu metalizare în poziţia orto. După o primă clasificare, aceste metode se pot împărţi astfel: 1. reacţii de transmetalizare de forma: $M—R + R'—H \rightleftharpoons R—H + R'—M$ metalul fiind de obicei un metal alcalin, în special litiul; 2. reacţii de schimb metal-halogen, de forma: $R'—X + M—R \rightleftharpoons M—R' + R—X$ şi $R'—X + 2M \rightleftharpoons M—R' + M—X$; 3 reacţii de ciclometalizare care pot avea loc atît inter- cît şi intra-molecular, cu formare de complecşi chelatici; 4. reacţii de schimb metal-metal, de forma: $R'—M' + R—M \rightleftharpoons R'—M + R—M'$. Din trecerea în revistă a acestor reacţii reiese importanţa lor aplicativă, în special la cataliza organometalică a complecşilor.

Abicht, H. P. şi Issleib, K., Z. Chem. (Leipzig), **17**, nr. 1, ian. 1977, p. 1—9.

Dehidrociclizarea *n*-nonanului şi *n*-decanului în condiţiile reformării catalitice a benzinei. S-au determinat conversiile în dehidrociclizarea *n*-nonanului şi *n*-decanului, pe un catalizator industrial de platină, la temperaturi cuprinse între 480 şi 530°C şi la viteze volumare de 3 pînă la 10 ml/ml h. Reacţia are loc într-un microreactor la 30 kg/cm². Conversia în hidrocarburi aromatice creşte cu mărirea temperaturii şi scade cu reducerea vitezei volumare. S-au identificat şi hidrocarburi cu un număr mai mic de atomi de carbon decît materia primă.

Szebényi, I., Ackermann, L., Széchy, G. şi Göbölös, S., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **90**, nr. 3, 1976, p. 313—324.

Aminoacizi formaţi la carboxilarea indusă prin radiaţii. S-au studiat aminoacizii formaţi la carboxilarea indusă prin radiaţii γ a pirolidinei şi a formiatului în soluţii apoase neutre. Au fost găsiţi numai 2 produşi în raportul 1:5,5. S-au caracterizat produsul minor, prolina, şi produsul major, acidul pirolidin-3-carboxilic. Prezenţa acestora indică faptul că, poziţia predominantă, din care se îndepărtează hidrogenul pirolidinei prin radicalii hidroxilici generaţi de radiaţii, este poziţia beta faţă de grupa amino.

Davison, Alan; Barker, Norman, T. şi Sangster, David, F., Australian Journal of Chemistry, **29** nr. 12 dec. 1976 pag. 2603.

Adiţii electrofile de azotat de bromoniu la substraturi nesaturate. Adiţia electrofilă a azotatului de bromoniu (format în situ prin reacţia bromului cu azotatul de argint în cloroform-piridină) la o serie de perechi Z şi E de alchene are loc regiospecific şi stereospecific trans, furnizînd esteri de nitraţi de bromalchili şi săruri de piridiniu ale nitraţilor de bromalchili. Adiţia la (Z)-/ß—^{2}H/-stirenul în poziţia cea mai puţin împiedicată este de asemenea stereospecifică, eliminînd posibilitatea unei rotaţii împiedicate în timpul adiţiei. Reacţia cu dienele conjugate duce la săruri de bipiridiniu printr-o adiţie conjugată 1,4, urmată de o deplasare. În fază lichidă, esterii bromonitraţi de alchili, care le însoţesc, se rearanjează cu uşurinţă, dînd 1,4-bromonitraţi mai stabili. Spre deosebire de comportarea nitratului de iodoniu, nitratul de bromoniu reacţionează cu 3,3,3-trifenilpropena, pentru a da un nitrat de piridiniu alilic, care provine de la migraţia grupei fenil: structura acestui compus a fost confirmată prin sinteză. Nitratul de bromoniu reacţionează cu pent-4-en 1—01, dînd 2-bromometiltetrahidrofuran. Reacţia similară cu ciclohex-2-en-1-01 furnizează produşi corespunzînd adiţiei ionului bromoniu atît în poziţia cis, cît şi în trans la grupa hidroxil: acest rezultat este în contradicţie cu cele observate în cazul nitratului de iodoniu, unde interacţiunea specifică dintre grupa hidroxil şi grupa piridină duce exclusiv la adiţie cis.

Lown, William, J. şi Joshua, Alummoottil, V., Can. J. Chem, **55**, nr. 3 feb. 1977 p. 508—521.

Polyplasdone, un nou agent de dezintegrare foarte activ pentru forme solide de medicamente. Una din cele mai importante probleme în galenică este posibilitatea unei descompuneri rapide şi totale a tabletelor şi dragelelor în mediu apos în vederea eliberării şi resorbţiei a substanţelor active în stomac şi intestin. Pentru anularea rapidă a procesului de aglomerare la tabletare şi realizarea unei repartiţii omogene a substanţei active în mediu apos, este necesar un adaos de agent de dezintegrare a tabletelor. În lucrare sînt decrise rezultatele experimentale, — obţinute pe bază de considerente teoretice cu privire la cerinţele la care trebuie să răspundă un agent de dezintegrare activ — la folosirea polivinilpirolidonei reticulate în cruce (Polyplasdone XL). Această substanţă se caracterizează printr-o bună capacitate de legare în comprimat, excelentă activitate capilară, sorbţie maximă de umiditate, suprafaţă specifică mare, posibilitate de gonflare etc. Sînt indicate de asemenea şi proprietăţile fiziologice ale acestui agent de dezintegrare, precum şi diferite exemple de aplicare.

Bronnsack, A. H., Pharm. Ind., 38, nr. 12. dec. 1976, p. 1181—1185.

Deshidratarea etanolului pe zeoliţi în forma Ca. Prin tratarea unor zeoliţi în forma Na cu soluţii 0,1 N şi 0,02 N $CaCl_2$, s-au preparat zeoliţii corespunzători în forma Ca care s-au utilizat apoi drept catalizatori în procesul de deshidratare a alcoolului etilic. S-a stabilit următorul regim de lucru optim: temperatura 350—360°C; raportul catalizator: etanol = 1:5; viteza volumetrică de trecere a etanolului prin sistem — 5 ml/h; durata procesului — 1 oră. În aceste condiţii, zeoliţii de Ca au dovedit o activitate ridicată în procesul de deshidratare a etanolului.

Radenkov, F. D., Hristov, H. M., Kirceva, R. S. şi Petcov, L. I., Him.-Ind.-Sofia, **49**, nr. 1, ian. 1977, p. 8—11.

MEDICAMENTE

Sinteza şi studiul farmacologic al difenilalchilaminelor avînd resturi aliciclice. Noi vasodilatatori coronarieni. În continuarea studiilor cu privire la stabilirea influenţei unor resturi cicloalifatice asupra activităţilor farmacologice, autorii au sintetizat o serie de derivaţi ai prenilaminei care conţin un ciclu aliciclic în resturile de izopropilamină sau în catena laterală. Au fost preparate două grupe de asemenea compuşi. Prima grupă are formula generală (I):

$$(C_5H_6)_2CH—CH_2—CH_2—NH—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—R$$

în care R, care înlocuieşte restul fenil din prenilamină, poate fi un rest ciclohexil, fenilciclohexil sau ciclohexilfenil. A doua grupă are formula generală (II):

$$(C_5H_6)_2CH—CH_2—CH_2—NH—R'$$

în care R' reprezintă un inel cicloalifatic avînd 5, 6 sau 7 atomi de carbon şi, în cazul ciclului hexaatomic, şi substituenţi alchil sau aril. Sînt discutaţi compuşii sintetizaţi, cărora li se indică metodele de preparare.

Partea următoare a lucrării se referă la rezultatele farmacologice. Se arată că acei derivaţi la care inelul aliciclic are un substituent spaţial în poziţia para sînt mai activi decît prenilamina în ceea ce priveşte acţiunea de dilatatori coronarieni. Compusul N-(3,3-difenilpropil)-α-metil-ß-ciclohexiletilamina este superior prenilaminei în ceea ce priveşte intensificarea creşterii tensiunii cauzate de catecolamina şi slăbirea scăderii tensiunii cauzate de isoprenalină. El are aceeaşi

acțiune spasmolitică, de anestezic local, analgetică, de antispasmolitic coronarian asupra frecvenței inimii ca și prenilamina.

Carenini, G., Carissimi, M., Gentile, P. G., Grumelli, F., Picciola, G. și Ravenna, F., Arzneim.-Forsch. (Drug. Res.) 26, nr. 12, dec. 1976, P. 2127—2136.

Relația cantitativă structură-activitate. 4. Dependența neliniară a activității biologice de caracterul hidrofob: un model nou. Caracterul hidrofob al unei molecule este de deosebită importanță pentru activitatea biologică a acesteia. În ultimii ani au fost prezentate un număr de modele privitoare la relația structură-activitate. Însă, deși unele din ele caută să explice părțile ascendente și descendente liniare la relația structură-activitate, ca și dependența parabolică a activităților biologice de caracterul hidrofob în domeniul unei lipofilicități optime, nici unul din modele nu a condus la un model general aplicabil matematic, care să fie superior modelului parabolic al lui Hansch.
În lucrare se descrie un model nou pentru dependența structură-activitate biologică. Spre deosebire de modelul parabolic al lui Hansch, acest model explică faptul că într-o serie omologă de compuși, logaritmii activității biologice la omologii inferiori depind liniari de proprietățile hidrofobe, în timp ce la omologii superiori, relația dintre activitatea biologică și proprietățile hidrofobe trece într-o parabolă. Acest model bilinear prezentat în lucrare este primul care poate fi descris prin relația simplă și generală:

$$\log 1/C = a \log P - b \log (\beta P + 1) + c$$

Parametrii a, b și c pot fi calculați prin analiza de regresie multiplă liniară, iar termenul neliniar ß, prin iterare.
Se dau exemple pentru compararea modelului biliniar cu modelul parabolic al lui Hansch.

Kubinyi, H., Arzneim.-Forsch. (Drug.-Res.), 26, nr. 11. noiemb. 1976, p. 1991—1997.

LACURI ȘI VOPSELE

Cercetări analitice ale reacțiilor unor pigmenți anticorosivi moderni cu săruri de fier. Miniul de plumb primește cantități crescînde de săruri de plumb din soluții apoase. Aceeași reacție este dată și de pigmenți anticorosivi. De aceea prezintă interes studierea reacției acestor pigmenți cu soluție de sulfat de fier.
Au fost cercetate, ca urmare, reacțiile sulfaților de fier în soluție apoasă, la 20°C, cu pigmenți anticorosivi moderni de tip silicocromat de plumb, pigmenți polifazici și coat de plumb D4. Determinările au fost efectuate gravimetric pe reziduurile insolubile și prin analize cu raze X. Silicocromații de plumb sînt formați dintr-un nucleu de α-cuarț, iar învelișul este alcătuit dintr-un cromat de plumb degradabil sub acțiunea sărurilor de plumb. Pigmenții polifazici conțin drept substanțe cristaline cromat de bariu, respectiv de plumb, și probabil apă de cristalizare legată de fosfat de crom. Este probabilă existența unor cristale mixte de cromat de plumb și de bariu, precum și de sulfat de plumb și de bariu. Coatul de plumb D4 este format din mai multe combinații anorganice de plumb cu silice necunoscute.
Pigmenții din silicocromat și cei polifazici se oxidează la 20°C în soluții apoase de sulfat de fier (II). În final se caută să se stabilească analogiile și diferențele între pigmenții moderni și miniul de plumb.

Lincke, G. Schroers, O. și Nowak, K. D., Farbe Lack, 82, nr. 11, noiemb. 1976, p. 1003—1010.

Suprafața umectabilă a particulelor solide într-un mediu de dispersie, special în vederea formulării și preparării culorilor pentru lacuri. În industria lacurilor și a domeniilor înrudite, raporturile dintre suprafețele particulelor solide umectabile și volumul înconjurător al liantului influențează puternic proprietățile produselor rezultate. La formularea vopselelor pigmentate, considerarea matematică a unei suprafețe umectabile a pigmenților și a materialelor de umplutură permite indicații sigure cu privire la necesarul de umectare a lianților la dispersare, de asemenea și în cazul amestecurilor de pigmenți și de materiale de umplutură, ca și cu privire la nivelul optim de pigmentare. Menținîndu-se volumul de liant pentru dispersare, stabilit în prealabil, se pot influența unele proprietăți ale lacurilor, ca de exemplu luciul, capacitatea de uscare, aderența, stabilitatea la intemperii, stabilitatea față de agenți chimici etc.

Dittrich, H. K., Farbe Lack, 82, nr. 12, dec. 1976, p. 1117—1124.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Procesele de fabricare a propilenoxidului și o alternativă electrochimică. Deși propilenoxidul nu a atins reactivitatea etilenoxidului, el are numeroase domenii de aplicare, ca de exemplu, la fabricarea 1,2-propilenglicolului și a derivaților săi, a polipropilenglicolului, a izopropanolaminei, a poliuretanilor etc. Deoarece nu s-a reușit obținerea propilenoxidului prin oxidare catalitică în fază gazoasă, cu oxigen sau aer, procedeele aplicate nu sînt cele mai avantajoase. Ele sînt legate de producerea unor produse secundare în raporturi molare mai mari decît unu. Sînt discutate critic procedeele care se încadrează în cele trei direcții desprinse pînă în prezent: oxidarea directă a propenei respectiv propanului, cu oxigen molecular sau cu compuși peroxidici obținuți în situ; oxidarea directă a propenei cu compuși peroxidici obținuți într-o etapă aparte a procedeului; oxidarea indirectă a propenei cu halogeni prin intermediul halohidrinelor. Se arată că în cadrul alternativelor de producție existente prezintă avantaj un procedeu electrochimic care folosește la electroliza clorurii alcaline membrane de schimb cationic rezistente la clor și care micșorează astfel în mod apreciabil cantitatea de săruri din apele reziduale de la procedeul cu clorhidrină.

Simmrock, K.-H., Chem.-Ing.-Tech., 48, nr. 12, dec. 1976, p. 1185—1196.

PETROL. PETROCHIMIE

Caracterizarea reziduului de la piroliză. Reziduul de la piroliză conține în principal compuși aromatici policiclici. Se întrebuințează drept component de amestec în combustibili, ca materii prime pentru negru de fum sau în instalații de cocsare. Cercetînd mai mult decît 50 de probe diferite, autorii stabilesc corelații empirice între greutatea specifică la 60 °F și factorul de caracterizare, indicele de corelare al biroului de mine, temperatura medie de fierbere, cocsul Conradson, viscozitatea cinematică (la 50 și la 100°C). Aceste corelații reduc considerabil analizele de laborator, permit o caracterizare rapidă și cu eforturi mici a reziduului de la piroliză. În momentul actual, viscozitatea este proprietatea prin care se exprimă cel mai bine caracteristicile acestui reziduu.

Picciotti, M. și Pocini, C. A., Hydrocarbon Processing, 56, nr. 2, febr. 1977, p. 105—108.

Formarea de bifenilene prin piroliza amestecurilor de precursori de benzine. Se descrie o nouă metodă pentru obținerea bifenilenelor substituite pe un ciclu. Pentru aceste sinteze se utilizează piroliza în fază gazoasă a amestecurilor de precursori de benzine adecvate. Reacția dintre două benzine provenind din surse diferite duce la formarea numitelor bifenilene. Amestecul de diverși componenți se sublimă într-un curent de azot și se antrenează într-o coloană de cuarț fără umplutură, încălzită din exterior într-un cuptor.
Piroliza simultană a ninhidrinei și a anhidridei tetracloroftalice (în raportul molar 2:1) la 800°C duce la formarea de 1,2,3,4-tetracloro- bifenilenă cu un randament de 31%. Piroliza amestecului de anhidridă ftalică + anhidridă 4-metilftalică (raport molar 9:1) la 850°C duce la formarea 2-metilbifenilenei cu un randament de 16%.

Martineau, André și DeJongh, Don C., Can. J. Chem, 55 nr. 1 ian. 1977, pag. 34—43.

CHIMIE ANALITICĂ

O nouă tehnică de cromatografie pe hîrtie pentru determinarea cantitativă a sulfacetamidei şi sulfanilamidei în preparate lichide. Autorii au pus la punct o metodă cromatografică pe hîrtie pentru a se putea evalua stabilitatea unor preparate farmaceutice lichide care conţin sulfacetamida de sodiu. Asemenea soluţii conţin de obicei sulfanilamida ca produs de hidroliză a sulfacetamidei de sodiu.
La metoda prezentată, se foloseşte o soluţie normală de sare pentru separarea amestecului de sulfacetamidă de sodiu — sulfanilamidă; urmează determinarea spectrofotometrică a componentelor.
Metoda a fost aplicată pe diferite preparate farmaceutice conţinînd sulfacetamida de sodiu. Prin tehnica aplicată s-a putut constata că sulfanilamida este singurul produs de descompunere mai important al sulfacetamidei de sodiu. De asemenea s-a putut stabili că preparatele lichide care conţin sulfacetamida de sodiu au o durabilitate limitată.

Elsabbagh, H. M., Sakr, A. M., Kassem, A. A. şi Ibrahim, E. H., Pham. Ind., **38**, nr. 11, noiemb. 1976, p. 1002—1005.

Posibilităţi pentru cercetarea prin cromatografie de gaze a emisiilor la coacerea peliculelor de lacuri. Grija crescîndă pentru protecţia mediului ambiant a condus şi în industria preparării şi prelucrării lacurilor la ridicarea problemei cu privire la măsura în care produsele respective contribuie la poluarea mediului înconjurător. Autorii au propus o posibilitate de determinare prin cromatografie de gaze a emisiilor care se produc în timpul coacerii peliculelor de gaze. În acest scop, probele de emisii gazoase sînt îmbogăţite în impurităţi într-un sistem de adsorbţie care funcţionează după principiul gradienţilor de temperatură. În plus, se mai foloseşte o cameră mică de combustie pentru obţinerea produselor de combustie în condiţii similare realităţii. Această cameră de combustie, ca şi tubul de gradient de temperatură, sînt direct legate de blocul de injectare al cromatografului de gaze şi integrate în curentul de gaz purtător.
Procedeul descris permite evaluarea comparativă a sistemelor de lacuri din punct de vedere al comportării la poluare în timpul aplicării şi al proceselor de coacere.

Wenderdel, H. şi Knappe, E., Farbe Lack, **82**, nr. 12, dec. 1976, p. 1112—1116.

APE REZIDUALE. POLUARE

Utilizarea cărbunilor activaţi pentru îndepărtarea pesticidelor din ape reziduale. S-au efectuat cercetări de epurare a apelor reziduale din industria de pesticide, prin testate pesticide din grupa hidrocarburilor clorurate, a derivaţilor acidului clorfenilacetic şi din grupa insecticidelor fosfoorganice. Experienţele s-au efectuat în condiţii dinamice, folosind coloane gravitaţionale cu umplutură de cărbune activat de tip „Carbopol Z-4", cu înălţimea umpluturii de 1 m. Prin coloane s-au trecut soluţiile apoase ale preparatelor testate, cu o viteză de 0,87 m/h. S-a determinat concentraţia soluţiilor după ieşirea din coloane şi s-a calculat capacitatea de absorbţie a cărbunilor. Rezultatele obţinute au arătat că în sistemul pesticide-cărbune activ-apă, absorbţia are loc conform ecuaţiei izoterme lui Freun dlich. Absorbţia maximă se realizează în cazul compuşilor fosfoorganici.

Rybinski, J. şi Niemiryez, E., Przem, Chem., **56**, nr. 2, febr. 1977, p. 93—96.

Procedee biochimice de purificare a apelor reziduale din rafinării şi din industria petrochimică. Se prezintă procedeele petrochimice utilizate în prezent pe plan mondial pentru neutralizarea apelor reziduale din rafinării şi din industria petrochimică, folosind activitatea biologică a microorganismelor. Se dau schemele de principiu ale unor instalaţii de purificare biochimică, uzilizate la scară industrială şi caracteristicile fundamentale de funcţionare ale acestora.

Miksch, K., Przem. Chem., **56**, nr. 2, febr. 1977, p. 67—70.

DIVERSE

Stocare de gaze în straturi poroase şi cavităţi în săruri. Experienţe şi probleme. Cererea de gaze naturale prezintă variaţii în funcţie de modificări de temperatură legate de sezoane şi zile, precum şi de cerinţele industriale. Ca urmare, se ridică problema stocării gazelor. În articol se discută pe scurt situaţia dezvoltării stocării de gaze în R. F. Germania şi în alte ţări în Europa, cu indicarea unei priviri de ansamblu statistice referitoare la capacitatea de stocare subterană. În continuare sînt arătate cîteva aspecte şi experienţe tehnico-geologice la stocarea de gaze, şi anume: trecerea de la depozitarea în pori a gazelor de cocserie la depozitarea în pori a gazelor naturale; probleme la instalarea şi funcţionarea depozitelor cu caverne, insistîndu-se în special asupra optimizării cavernelor.

Brecht, Chr., Erdöl u. Kohle — Erdgas — Petrochemie, **29**, nr. 11, noiemb. 1976, p. 502—507.

Procedee de prelucrare a şisturilor bituminoase pentru obţinerea uleiurilor de şist. Articolul reprezintă o lucrare de sinteză asupra subiectului, realizată pe baza a 57 de studii anterioare. Sînt descrise nouă procedee, menţionîndu-se principalele caracteristici, scheme de fluxuri tehnologice, schiţe ale reactoarelor.

Schora, F. C., Taraman, P. B. şi Feldkirchner, H. L., Hydrocarbon Processing, **56**, nr. 2, febr. 1977, p. 113—119.

Combustia în strat fluidizat a cărbunelui. După îndelungate lucrări preliminare, efectuate pe ambele coaste ale Atlanticului, combustia în strat fluidizat, în special a cărbunelui, este considerată în prezent ca inovaţia cea mai importantă după război în materie de tehnologie a combustiei. În Anglia, la Grimethorpe (Yorkshire) se construieşte o uzină electrică care va funcţiona cu energie produsă prin combustia în strat fluidizat a cărbunelui. Costul construcţiei şi exploatarea timp de cinci ani va depăşi 10 milioane lire şi va fi repartizat în mod egal între guvernele SUA, RFG. şi Anglia.
Fluidizarea se realizează prin trecerea unui curent de aer fierbinte printr-un strat de cărbune. Procedeul este aplicabil şi unor deşeuri petroliere sau menajere. De asemenea pot fi utilizaţi cărbuni consideraţi de calitate inferioară din cauza conţinutului ridicat în cenuşă şi în umiditate. Se speră că poluarea, în special cu SO_2, va fi diminuată.
Procedeul combustiei în strat fluidizat va cunoaşte, în viitorii 12 ani o largă aplicare în centralele electrice.

* * *: Petroleum Economist, **44**, nr. 2, febr. 1977, p. 64.

Noi surse de energie. În prezent, lumea se interesează din ce în ce mai mult de utilizarea unor noi surse de energie care să înlocuiască în viitor combustibilii fosili, cărbunii şi petrolul, ce devin tot mai rari. De exemplu, pentru 1977, în SUA s-a alocat pentru domeniul energiei solare suma de 290 milioane dolari; tot aşa Japonia are un program vast pentru dezvoltarea energeticii, pe termen lung.
Cu toate că energia solară nu poate fi utilizată în prezent, decît pentru aplicaţii care nu necesită multă energie, se pare că în viitor vor fi perspective favorabile ca această energie să devină o sursă foarte importantă. Este interesant de menţionat faptul că în prezent, consumul mondial de energie echivalează cu energia solară interceptată pe o suprafaţă de 100 km^2, într-o zonă bine plasată din punctul de vedere al iluminării solare. Rezervele subterane de combustibili fosili conţin o cantitate de energie chimică egală cu energia solară primită de pămînt în mai puţin de două săptămîni. Unul din dispozitivele care promit, în domeniul utilizării

energiei solare, este pila solară (fotovoltaică). Cu toate că în prezent prețul acesteia este de circa 20 dolari/W și are un randament de 10 %, în SUA, se prevede ca pînă în 1985 să se obțină pile solare al căror preț să ajungă la 0,4 dolari/W. Energia solară poate fi utilizată pentru: încălzirea apei, obținerea de abur de presiune și temperatură ridicate necesar centralelor helioelectrice, la încălzirea locuințelor etc. Alte proiecte interesante privind utilizarea energiei solare sînt: procedee de reducere chimică ce permit obținerea de combustibili ușor de stocat, distilarea apei de mare în scopul irigării deșerturilor, obținerea de energie electrică în sateliți și transportul curentului electric la sol prin microunde etc.
Energia solară poate fi utilizată indirect sub formă de energie hidraulică, energie eoliană, energia valurilor, energia mareelor, energia creată prin variația temperaturii mării etc.
O altă sursă de energie care prezintă un larg interes este energia geotermică. Se menționează că sub fiecare kilometru patrat al scoarței terestre există o cantitate de căldură echivalentă cu 37 milioane tone de cărbune. Se pare că la sfîrșitul acestui secol va fi posibilă exploatarea a circa 10 % din căldura conținută sub scoarța terestră.

Rahmer B. A.: Petroleum Economist, **44**, nr. 2, febr. 1977, p. 51—53.

Lipirea titanului și a aliajelor de titan. Materialele de construcție cu titan sînt tot mai mult utilizate, datorită relației rezistență/greutate favorabile, pe care o prezintă. În special în industria aeronautică, metoda de îmbinare preferată pentru materialele cu titan este lipirea. Articolul rezumă în mod critic recomandările de acest gen apărute în literatura de specialitate începînd din 1966. Se discută diferitele faze ale tratamentului suprafețelor de titan și de aliaje de titan, ca degresarea, decaparea, spălarea, condiționarea, tratamentele mecanice, care preced lipirea. Adezivii utilizați pînă la 150—175°C sînt epoxizii modificați cu fenoli și nitrili, iar pentru temperaturi mai ridicate polibenzimidazolii și poliimidele. Sistemele de decapare și condiționare cel mai frecvent utilizate sînt cele pe bază de fosfat-fluorură (PF), metodele de aplicare a lor deosebindu-se prin durată și temperatura tratamentului și prin compoziția băilor. Numeroase firme folosesc însă și alte sisteme, ca de pildă, decaparea alcalină. Se pare că utilizarea exclusivă pentru decapare a acizilor neoxidanți poate duce la formarea de hidruri de titan și ca atare nu este recomandabilă. Analiza chimică a suprafețelor cu titan pretratate se poate face prin spectrometrie electronică Auger (AES), spectrometrie prin difuziune de ioni (ISS) și spectrometria de masă a ionilor secundari (SIMS). Pentru analiza structurală se utilizează metoda difracției razelor X. Se discută caracteristicile straturilor de oxizi de titan și modificările intervenite în urma înglobării de ioni străini. Topografia suprafețelor cu titan tratate se determină prin elipsometrie, prin măsurători ale potențialelor de suprafață și prin fotografii la microscopul electronic cu raster.

Vohwinkel, Fr., Adhäsion, **21**, nr. 2, febr. 1977, p. 47—50.

Mecanismul acțiunii compușilor cu platină antitumorali. S-au studiat compuși de tipul diamino-dicloro-platină (II) și diamino-tetracloro-platină (IV) în privința proprietăților antitumorale. S-a evidențiat faptul că prin capacitatea lor de a stopa răspunsul ADN, nu favorizează diviziunea celulelor. Cel mai probabil mod de interacțiune îl reprezintă formarea unui complex între baza ADN-ului și compusul platinei. Natura exactă a acestui complex nu este pe deplin cunoscută.

Thomson, A. J., Plat. Metals Rev., **21**, nr. 1, ian. 1977, p. 2—15.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, București, Sectorul VII

Editor și administrator: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29 sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40. BNR.S.R., filiala sectorului 1: abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii: de vînzare la librăriile din țară; prețul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Departamentul export—import presă, P.O.Box 136—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România. Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/7856/1976.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 44304

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE

Servind ştiinţa şi tehnica, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le publică şi prin problemele pe care le discută, realizarea în cele mai bune condiţii a sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile de partid şi de stat.

Tematica revistei este profilată să cuprindă problemele care interesează cercetarea, proiectarea, producţia, controlul fabricaţiei, calitatea producţiei, protecţia muncii, informarea şi perfecţionarea cadrelor.

I. PROBLEME DE CERCETARE

Articole care se referă la cunoaşterea şi dezvoltarea bazei teoretice a proceselor şi a operaţiilor de bază, care privesc tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor, a gazelor industriale şi a materiilor prime indigene: teoria proceselor fotochimice şi electrochimice care sînt aplicate în industria chimică; teoria operaţiilor de prelucrare a mineralelor sau de îmbunătăţire a calităţii produselor, mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări de analiză spectrală şi cromatografice; operaţii unitare şi procese de transfer; cinetica industrială.

Articole care se referă la cercetări şi încercări de utilaje noi, cu obţinerea de parametri superiori, sisteme de automatizare etc.

II. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Revista publică, îndeosebi, articole de cercetare şi de sinteză din literatura actuală, care se referă la probleme, ca:

a. Valorificarea superioară a materiilor prime naturale şi industriale.

b. Tehnologii noi sau perfecţionate privind instalaţii chimice industriale.

c. Condiţionarea apelor potabile industriale şi reziduale.

d. Poluarea atmosferei.

e. Probleme de coroziune.

III. PROBLEME DE INGINERIE CHIMICĂ

a. Probleme de proiectare tehnologică de aparatură chimică de mare productivitate, automatizare, ingineria sistemelor.

b. Modelarea matematică în industria chimică.

c. Probleme tehnico-economice privind instalaţiile chimice.

d. Probleme legate de exportul de patente ori licenţe, precum şi de instalaţii industriale.

IV. PROBLEME DE UTILAJ CHIMIC

a. Calculul şi construcţia utilajului chimic.

b. Fabricarea, montarea, repararea şi întreţinerea utilajului chimic.

V. PROBLEME REFERITOARE LA ORGANIZAREA ŞTIINŢIFICĂ A PRODUCŢIEI

VI. CALITATEA PRODUSELOR ŞI LĂRGIREA SORTIMENTELOR

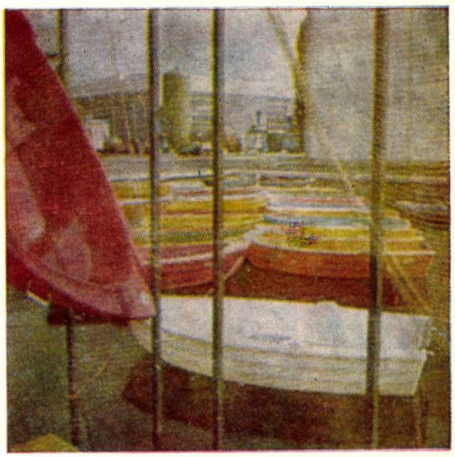
VII. PROBLEME DE PROTECŢIA MUNCII Ş TEHNICA SECURITĂŢII

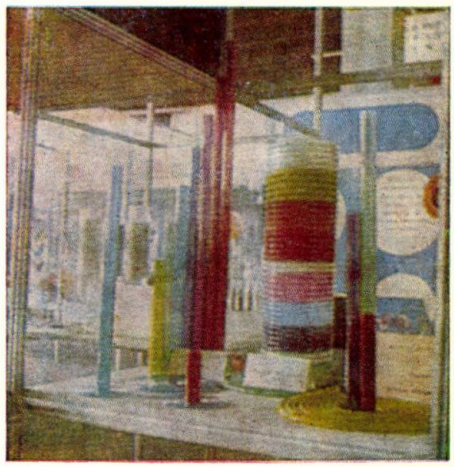
VIII. PROBLEME DE PERFECŢIONARE ŞI SPECIALIZARE A CADRELOR TEHNICE

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare Revistei de Chimie trebuie să conţină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres şi de dezvoltare a ştiinţei şi tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

The Romanian plastics processing industry

achieves through its specialized enterprises in Bucharest, Iaşi and Buzău, a wide range of products destined to industry, transports, agriculture and consumer goods.





The processed plastics materials appreciated for their high quality are exported through

DANUBIANA

Specialized Foreign Trade Company
202 A, Spl. Independenței • Telephone: 49 50 10, 49 50 60
• Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ-R
• P.O.B.: 3250 • Cables: DANAZ-R Bucharest — ROMANIA

industrial central for chemical fertilizers

CRAIOVA—ROMANIA

Produces and delivers by its units

COMPRESSED AND CONDENSED GAS

liquid and compressed oxygen, liquid and compressed nitrogen, liquid carbon dioxide, liquid sulphur dioxide, argon

ACIDS

nitric acid, technical synthetic acetic acid, sulphonic benzene acid, hexasilicofluoric acid, zootechnical nicotinic acid, vitriolic acid, vitriol oil, battery oil, sulpho nitric acids

BASES

liquid ammonia, ammonia solution 25%

SALTS

technical ammonium nitrate, sodium nitrate – technical and food grade, technical sodium nitrite, zinc nitrate, ammonium bicarbonate – technical and food grade, lean materials, diammonium phosphate, disodic phosphate, monopotassium phosphate, trisodium phosphate, potassium and sodium pyrosulphites; ammonium, sodium and hydrazine sulphates; sodium sulphite; aluminium fluoride, sodium silicofluoride, sodium hexametaphosphate; neutral sodium pyrophosphate; degreasing and phosphating salt; superphosphate for the food industry

MINERAL FERTILIZERS

ammonium nitrate; calcium ammonium nitrate; complex liquid fertilizers; dressed fertilizers, organo-mineral fertilizers, complex granulated fertilizers, calcium ammonium nitrate, ordinary and concentrated superphosphate; urea

PIGMENTS

ultramarine blue, zinc oxide

PRODUCTS FOR THE ORGANIC SYNTHESIS INDUSTRY

vinyl acetate monomer, acetic and formic aldehyde, aniline, benzene nitrocompounds: metadinitrobenzene, mono nitro-ethylenebenzene, nitrobenzene; toluene nitrocompounds: *o*-nitrotoluene, *p*-nitrotoluene, dinitrotoluene; α-nitronaphthalene; nitrocellulose; nitroglycerine; hexamethylenetetramine, hydrazine hydrate, phenol

ORGANIC SOLVENTS

butyl and methyl acetates; synthesis methanol: technical synthesis *n*-butanol

PHOTOSENSITIVE MATERIALS

photo paper

PLASTICS AND SYNTHETIC RESINS

aminoplast; celluloid, bakelite, fenocord; fenoplast C; fugolag, novolac, polyvinyl acetate, plastified and non plastified assortments, polyvinyl alcohol; resol; phenol-formaldehyde adhesives; urea-formaldehyde adhesives; furan resins and hardeners, phenol resins; plastified phenol-formaldehyde resin; highly acid and highly basic ion exchangers, slightly acid ion exchangers.

PRODUCTS FOR THE PHARMACEUTIC INDUSTRY

pharmaceutical nicotinic acid, isonicotinic acid, alpha-picolin, methyl-ethyl-pyridine, paraldehyde, technical urea

CATALYSTS

for ammonia synthesis, carbon oxide conversion, methan conversion, gas desulphurization, sulphur dioxide oxidation, vinyl acetate synthesis, crotonaldehyde hydrogenation, petroleum products hydrofining, hydrodesulphurization of petroleum distilates, ethylene oxidation

VARIOUS PRODUCTS

phosphatic emulsifiers for molten cheese; impermeabilizing agents and quick "calora" cement hardeners, thermorigid pressed articles, nitrox 14 – insecticide, sodium hydroxy methan sulphinate – textile aid; blasting powders

The products are exported by

D A N U B I A N A

SPECIALIZED FOREIGN TRADE ENTERPRISE

202 A, Spl. Independenței; Telephone: 495010, 495060

Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ-R

P.O.B. 3250; Cables: DANAZ-R

Leipziger Messe

Deutsche Demokratische Republik

4.-11.9.1977

Instalațiile pentru industria chimică constituie un punct de atracție pentru specialiștii din întreaga lume.

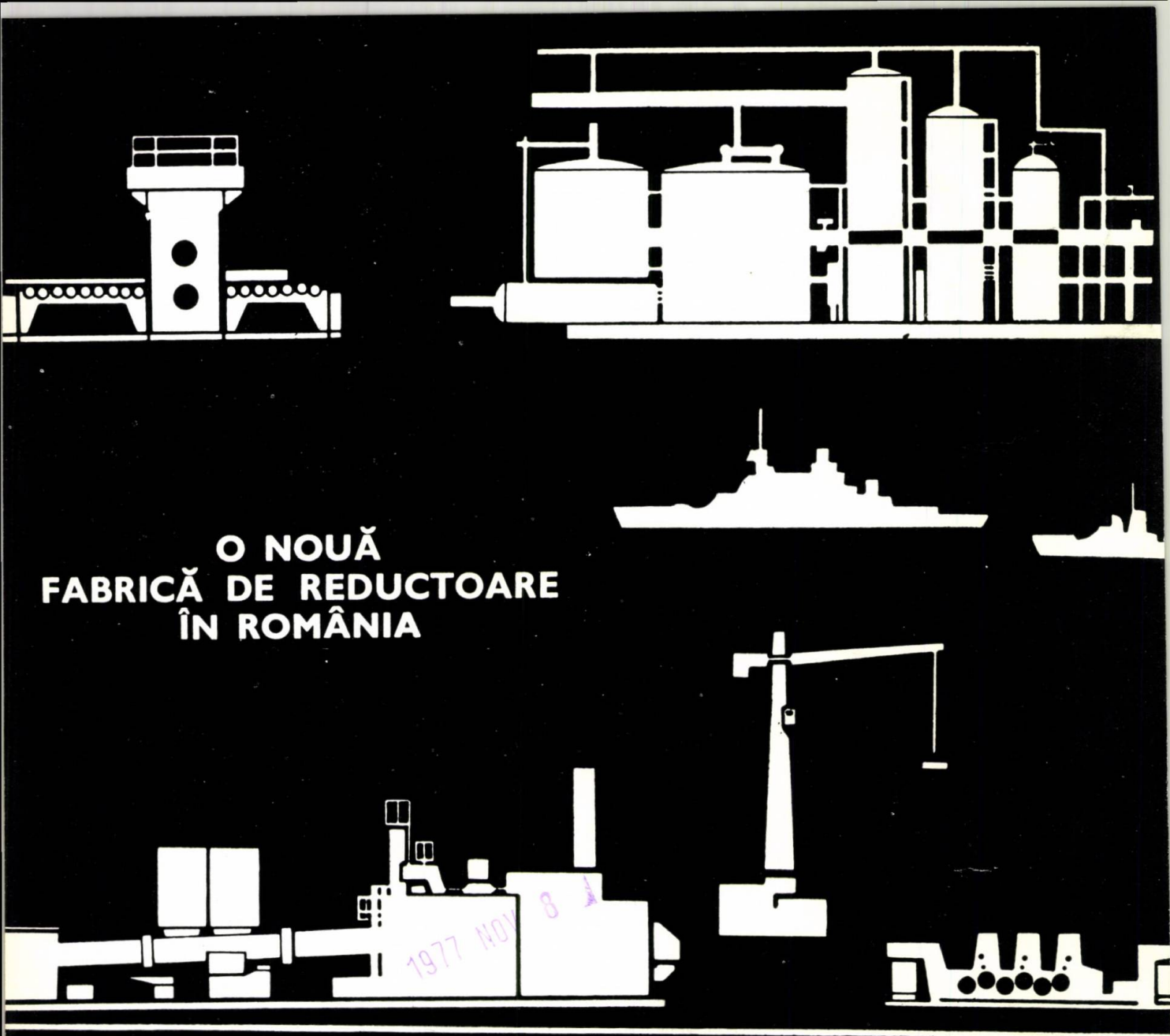
Cu ajutorul altor sectoare industriale ei creează premize pentru orientare, informare și decizie. Intreprinderi mari din întreaga lume prezintă stadiul actual al evoluției tehnico-științifice internaționale.

Grupul specializat „Plastmaschinen" scoate în evidență cele mai interesante realizări în domeniul instalațiilor de prelucrare a maselor plastice.

Sesiuni și conferințe vă informează despre noutăți și soluții tehnice în acest domeniu.

Informații privind călătoria și permisele pentru vizitarea tîrgului se pot obține de la ONT Carpați sau de la Secția Comercială a Ambasadei R.D. Germane în R.S. România, Calea Dorobanților 14, București.

PUBLICOM



O NOUĂ FABRICĂ DE REDUCTOARE ÎN ROMÂNIA

1977 NOV 8

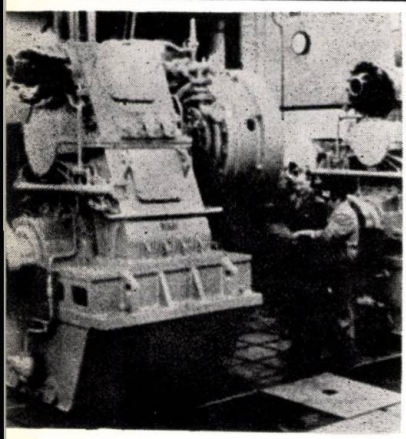
De mai bine de doi ani a intrat în producție una din cele mai moderne fabrici de reductoare. Această fabrică lucrează după Know-how-ul **RENK** și calitatea produselor ei se situează la nivel mondial.

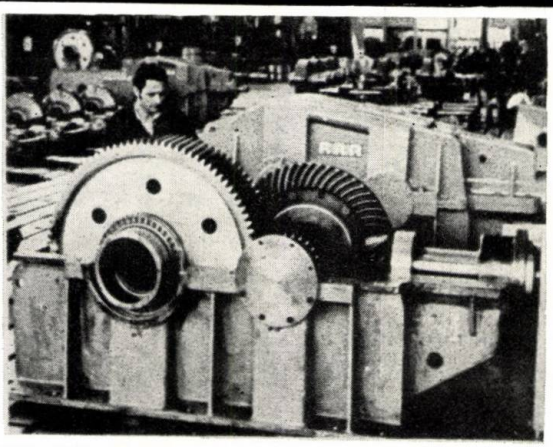
GAMA DE PRODUCȚIE. Prima societate mixtă româno-vestgermană pe acțiuni, produce reductoare după tehnologii moderne și după cele mai noi cunoștințe din domeniul tehnicii danturării.

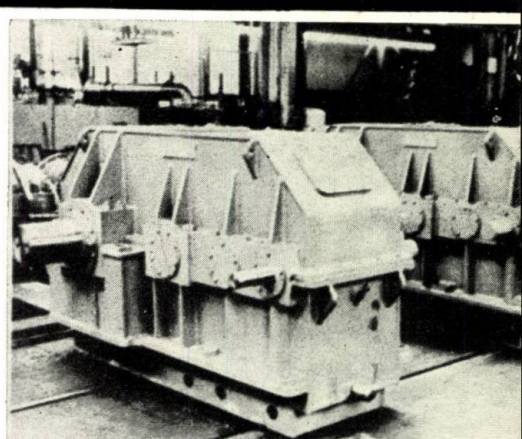
Se îmbină astfel Know-how-ul partenerului german, firma **ZAHNRÄDERFABRIK RENK AG** din Augsburg /RFG, cu tradiția construcției de mașini din Reșița, în fabricația de reductoare pentru: nave, laminoare, exploatarea cărbunelui, industria cimentului. industria chimică și multe alte domenii.

RR

TEHNOLOGIE DUPĂ LICENȚA REN







REȘIȚA-RENK S.A. Fabrica de reductoare Reșița — România ● căsuța poștală 3 ● tel. 964/31234; 30640
adresa telegrafică: Reșița Renk S.A. ● telex: 44249

PUBLICOM

ROMANIAN SYNTHETIC FIBRES AND YARNS

MELANA® polyacryle fibres

RELON® polyamide fibres and yarns

TEROM® polyester fibres and yarns

DUNATEX PP® polypropylene fibres

Exporter: DANUBIANA
ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE
202 A, Spl. Independenței • Telephone: 49.50.10, 49.50.60
Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ—R
P.O.B.: 3250 • Cables: DANAZ—R • Bucharest — ROMANIA

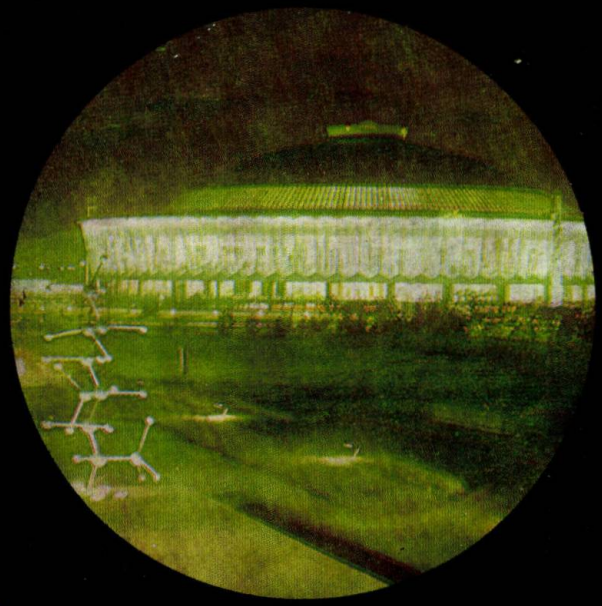
FIRST INTERNATIONAL CHEMISTRY SHOW

Bucharest–ROMANIA • 15–24 October 1977

GROUPS OF PRODUCTS:

- Machinery, equipment and installations for the chemical, plastics and rubber industry, relevant licences, patents, know-how, specialist literature

- Measuring, control and supervision machines and apparatus, laboratory installations and apparatus.

- Chemicals (chlorosodium products, reagents, lacquers and paints, inks, chemical fertilizers and pesticides); Pharmaceuticals, dental material

- Raw materials for the chemical, petrochemical and pharmaceutical industry; Plastic articles for industrial use and consumer goods, rubber articles tyres; Cosmetics and perfumery, soaps; Oils, lubricants, paraffin, ceresine; Photographic materials, packings for chemicals